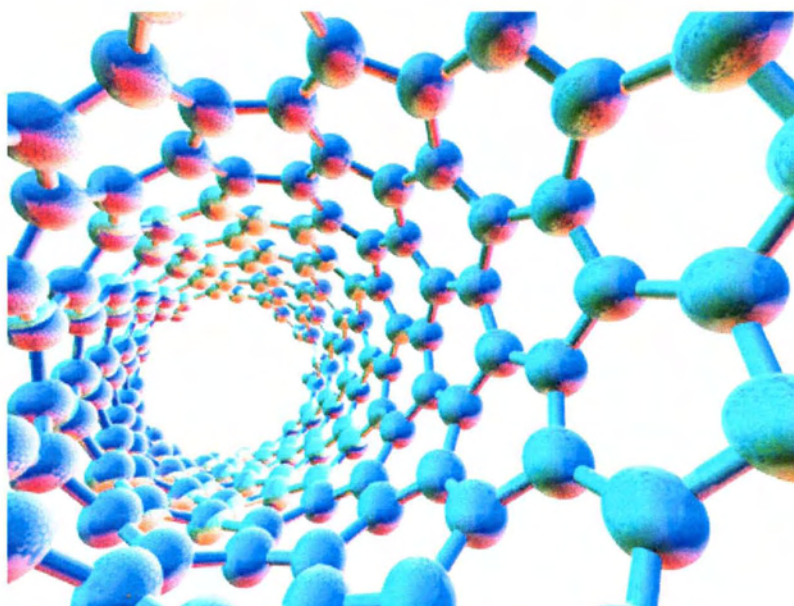


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΟ ΠΕΔΙΟ
ΤΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ**



Σπουδαστής: Λιβανίου Αικατερίνη

Επιβλέπων καθηγητής: Καρακασίδης Θεόδωρος

Βόλος, Ιούνιος 2012



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 10751/1
Ημερ. Εισ.: 27-07-2012
Δωρεά: Συγγραφέας
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΠΜ
2012
ΛΙΒ

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Καρακασίδη, όπως και τους καθηγητές που ανήκαν στην τριμελή επιτροπή κ. Γραμμένο και κ. Σοφιανόπουλο. Για τις πληροφορίες και την βοήθεια που μας παρείχαν ένα ευχαριστώ και στους καθηγητές κ. Παπαδημητρίου, κ. Περδικάρη και κ. Τσόπελα.

Πίνακας περιεχομένων

1 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ.....	5
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗ-ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ.....	5
1.2 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	12
1.3 ΝΕΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΥΠΑΡΧΟΝΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.	18
2 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ	23
2.1 ΝΑΝΟΎΛΙΚΑ: ΜΙΑ ΝΕΑ ΤΑΞΗ ΥΛΙΚΩΝ.....	23
2.2 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ	23
2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ	27
2.3.1 Μέθοδος ηλεκτρικής εκκένωσης.....	28
2.3.2 Μέθοδος φωτοαποδόμησης.....	28
2.3.3 Χημική εναπόθεση ατμών	29
2.4 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ	34
2.5 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ	35
2.6 ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ	37
2.7 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	40
2.8 ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ.....	40
2.9 ΣΥΝΟΨΗ	43
3 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ.....	45
ΤΣΙΜΕΝΤΟ –ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ	45
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	45
3.2 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	45
3.3 ΝΑΝΟΣΥΝΔΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	50
3.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΑΡΧΕΣ ΝΑΝΟ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ.	53
3.5 ΝΕΟΙ ΥΠΕΡΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΤΕΣ-ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΤΕΣ.....	56
3.6 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	57
3.7 ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΑ - (REFRACTORY CONCRETE).....	60
3.8 ΣΥΝΟΨΗ	67
4 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ	68
ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ	68
4.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ	68
4.2 ΑΥΤΟΚΑΘΑΡΙΖΟΜΕΝΕΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ.....	69
4.3 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ	71
4.4 ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ	73
4.5 ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΥΓΡΑΣΙΑ	75

4.6 ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ ΚΑΤΑ ΤΩΝ ΡΩΓΜΩΝ.....	76
4.7 ΣΥΝΟΨΗ	81
5 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ.....	82
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΗ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΙΚΩΝ ΕΛΕΓΧΩΝ.....	82
5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	82
5.2 MEMS-NEMS	82
5.3 MEMS-NEMS ΣΤΗΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΟΥ ΠΟΛΙΤΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ	87
5.4 ΧΡΗΣΗ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ ΩΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ.	90
5.4.1 Εφαρμογές λεπτών υμενίων	91
5.4.2 Αρχή λειτουργίας υμενίου.....	95
5.5 ΣΥΝΟΨΗ	98
6 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ.....	99
ΑΥΤΟΘΕΡΑΠΕΥΟΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ.....	99
6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	99
6.2 ΣΥΝΟΨΗ	113
7 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ.....	114
ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	114
7.1 ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΣΗ.....	114
7.2 ΤΡΟΠΟΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ	115
7.2.1 Κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου.....	129
7.2.2 Μπεντονίτης	148
7.3 ΣΥΝΟΨΗ	152
8 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ.....	153
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ ΠΙΘΑΝΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΚΑΙ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	153
8.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	153
8.2 ΓΙΑΤΙ Η ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ ΕΙΝΑΙ ΠΕΡΙΠΛΟΚΗ	154
8.3 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ	155
8.3.1 Αιτίες τοξικότητας.....	158
8.4 ΕΚΘΕΣΗ ΕΡΓΑΖΟΜΕΝΩΝ	161
8.5 ΜΕΤΡΑ ΠΡΟΛΗΨΗΣ-ΠΡΟΦΥΛΑΞΗΣ.....	164
8.6 ΟΡΘΕΣ ΠΡΑΚΤΙΚΕΣ.....	168
8.7 ΣΥΝΟΨΗ	175
9 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ	176
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	176
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	177

1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗ-ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

Σκοπός της εργασίας είναι η διερεύνηση και παρουσίαση των τάσεων που εμφανίζονται στο σχεδιασμό νέων υλικών για τις κατασκευές με τη χρήση της νανοτεχνολογίας αλλά και η χρήση εφαρμογών νανοτεχνολογίας. Η ανασκόπηση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως οδηγός για την ανάπτυξη νέων κατευθύνσεων στον κατασκευαστικό τομέα στην Ελλάδα, να δώσει νέες διεξόδους αλλά και να εφιστήσει την προσοχή σε πιθανές επιδράσεις στο περιβάλλον και τον άνθρωπο. Μέσα από την παρουσίαση τονίζεται η ανάγκη διατμηματικών και διατομεακών προσεγγίσεων.

Στην κατασκευαστική βιομηχανία, δύο είναι οι τάσεις που παρατηρούνται, μία είναι η τάση για σμίκρυνση των διαστάσεων και δεύτερη είναι η τάση για διαδικασίες εξαιρετικής ακρίβειας. Και οι δύο αυτές τάσεις κινούνται προς την κατεύθυνση της νανοτεχνολογίας (Mamalis et al., 2004). Νανοτεχνολογία είναι η επιστήμη που περιλαμβάνει μελέτη στην νανοκλίμακα, όπως και τη δημιουργία διατάξεων στην κλίμακα αυτή, δηλαδή οτιδήποτε αφορά τις διαστάσεις του νανομέτρου ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$). Έχει παρατηρηθεί ότι οι δομές των οποίων οι διαστάσεις διακυμαίνονται στα όρια της νανοκλίμακας, δηλαδή από 100 nm έως περίπου 0,1 nm παρουσιάζουν ιδιαίτερες μηχανικές, οπτικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες οι οποίες μπορεί και να διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες του ίδιου υλικού σε μεγαλύτερες διαστάσεις (Nalwa 2002, Baker 2008 στο Antonovič et al., 2010). Το γεγονός αυτό δικαιολογείται από την μεταβολή του λόγου επιφάνειας προς όγκο του υλικού και των κβαντικών αλληλεπιδράσεων που στην κλίμακα αυτή δεν μπορούν να αμεληθούν. Για να κατανοηθεί καλύτερα ο λόγος που υφίστανται οι διαφορετικές ιδιότητες στον μικρόκοσμο σε σχέση με τον μακρόκοσμο ακολουθεί ένας απλός υπολογισμός του ποσοστού των ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνεια σε σχέση με τα άτομα που βρίσκονται στον όγκο του υλικού. Κάνοντας τους υπολογισμούς για έναν κύβο, έχουμε:

Πίνακας 1: Λόγος επιφάνειας προς όγκο ενός κύβου, μεταβάλλοντας την ακμή του.

Διάσταση κύβου(m)	Επιφάνεια κύβου(m ²)	Όγκος κύβου(m ³)	Επιφάνεια/Όγκο
10 ³	6x10 ⁶	10 ⁹	6x10 ⁻³
10	6x10 ²	10 ³	6x10 ⁻¹
1	6	1	6
10 ⁻¹	6x10 ⁻²	10 ⁻³	6x10 ¹
10 ⁻³	6x10 ⁻⁶	10 ⁻⁹	6x10 ³
10 ⁻⁶	6x10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁸	6x10 ⁶
10 ⁻⁹	6x10 ⁻¹⁸	10 ⁻²⁷	6x10 ⁹

Παρατηρούμε πως όσο μικραίνουν οι διαστάσεις του κύβου, τόσο ο λόγος επιφάνειας προς όγκο μεγαλώνει, που σημαίνει ότι περισσότερα άτομα είναι συγκεντρωμένα στην επιφάνεια από ότι στον κύριο όγκο του υλικού σε σχέση με αυτό που συμβαίνει σε μεγαλύτερες διαστάσεις. Αυτό σημαίνει ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων σε πιο μικρή κλίμακα είναι διαφορετικές και προκύπτουν έτσι και διαφορετικές ιδιότητες του υλικού. Ακόμα και στην περίπτωση σφαιρικών νανοσωματιδίων όπως στην περίπτωση των νανοσωματιδίων χρυσού παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο. Ακόμα, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι ιδιότητες που προκύπτουν στις μικρές κλίμακες εξαρτώνται πέρα του λόγου επιφάνειας προς όγκο και από τα κβαντικά φαινόμενα που δεν μπορούν να αγνοηθούν, όπως αντίθετα συμβαίνει στην περίπτωση των μακροσκοπικών υλικών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα του ρόλου που μπορούν να παίξουν οι διαστάσεις του υλικού αποτελεί η επίδραση του μεγέθους των κόκκων και του πλάτους της διεπιφάνειας με τις μηχανικές ιδιότητες και ιδιαίτερα με τη διάδοση των ρωγμών θέμα το οποίο αναλύεται παρακάτω.

Για καλύτερη κατανόηση της διαφοράς μεταξύ των κλίμακων παρατίθεται ο Πίνακας 2.

Πίνακας 2: Οι διάφορες κλίμακες (Ge and Gao, 2008).

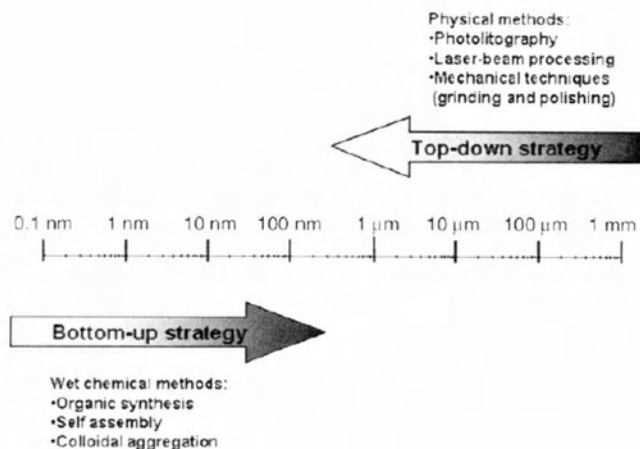
Scales	Relates Topics (not inclusive)
10^{-12}	Quantum Mechanics
10^{-9}	Molecular Dynamics Nanomechanics Molecular Biology Biophysics
10^{-6}	Elasticity Plasticity Dislocation
10^{-3}	Mechanics of Materials
10^0	Structural Analysis

Αυτή η ιδιαιτερότητα των υλικών έδωσε καινούριες κατευθύνσεις στους επιστήμονες και ερευνητές ώστε εκμεταλλευόμενοι αυτή την ιδιότητα να επιφέρουν νέα οφέλη και καινοτομίες, όπως τη βελτίωση ιδιοτήτων υπαρχόντων υλικών ή ακόμα και εύρεση νέων υλικών ή συσκευών με αξιοσημείωτες ιδιότητες και μοναδικά χαρακτηριστικά που να καθιστούν τις κατασκευές πιο ασφαλείς, φιλικές προς το περιβάλλον και μεγαλύτερης διάρκειας ζωής. Αποτελεί επομένως, μια νέα επιστήμη με χρήσιμες εφαρμογές που ακόμα βρίσκεται σε στάδιο έρευνας. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας και του τεχνολογικού εξοπλισμού όπως επίσης και τα σχετικά επιστημονικά πεδία όπως η φυσική και η χημεία καθιστούν την έρευνα της νανοτεχνολογίας εξελικτική (Ge and Gao, 2008). Μεγάλο ρόλο στην ανάπτυξη της έπαιξε η βελτίωση του ηλεκτρονικού εξοπλισμού που έδωσε τη δυνατότητα για αποδοτικότερη μελέτη στην κλίμακα αυτή. Αν και άργησε να αναπτυχθεί, αναφορά είχε ήδη γίνει από τον φυσικό Richard Feynman το 1959 στη συνάντηση της αμερικανικής φυσικής κοινότητας ο οποίος είχε αναφερθεί στον έλεγχο της ύλης σε ατομικό επίπεδο «There's plenty of room at the bottom» (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011). Η έρευνα στο θέμα αυτό έχει δραστηριοποιηθεί κυρίως τις τελευταίες 2 δεκαετίες. Υπάρχουν ήδη χαρακτηριστικά παραδείγματα προερχόμενα από το παρελθόν όπου περιλαμβάνουν επιτεύγματα της νανοκλίμακας και κάποια από αυτά αναφορικά είναι η τροποποίηση της

ατομικής δομής του σίδηρου ώστε να βελτιωθεί η σκληρότητά του (δεκαετία του '50) και ακόμα οι «αόρατες» προσθήκες από τους υαλοποιούς ώστε να σχηματίσουν τα μεσαιωνικά χρωματιστά γυαλιά (βιτρό) (Mulenga and Robery, 2010).

Η νανοεπιστήμη περιλαμβάνει τη μελέτη στον τρόπο ελέγχου του σχηματισμού στις δύο ή τρεις διαστάσεις συγκροτημάτων δομικών στοιχείων στη μοριακή κλίμακα σε σαφώς καθορισμένες νανοδομές ή νανοϋλικά (Rosi and Mirkin, 2005 στο Ju-Nam, Lead, 2008). Νανოსωματίδιο είναι αυτό του οποίου τουλάχιστον η μια του διάσταση δεν υπερβαίνει τα 100 nm (PAS71 BSI, 2005 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Γενικά αυτά τα νανოსωματίδια μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στα υλικά διοξειδίου του άνθρακα, όπως είναι τα φουλλερένια (fullerenes) και οι νανοσωλήνες άνθρακα και στα ανόργανα νανοςωματίδια περιλαμβάνοντας τα υλικά μεταλλικών οξειδίων, τα μεταλλικά υλικά και τα κβαντικές τελείες. Επιπρόσθετα, αυτά τα νανοϋλικά παρουσιάζουν διαφορετικές και ενδιαφέρουσες μορφολογίες όπως σφαίρες, σωλήνες, ράβδοι και πρίσματα. Η νανοτεχνολογία περιλαμβάνει την ενσωμάτωση αυτών των νανοδομών σε μεγαλύτερα συστατικά και συστήματα υλικών, διατηρώντας τον έλεγχο και την κατασκευή νέων, βελτιωμένων υλικών στη νανοκλίμακα (Roco and Brainbridge, 2001 στο Ju-Nam and Lead, 2008). Τα παρασκευασμένα νανοςωματίδια στις μέρες μας χρησιμοποιούνται σε διάφορα πεδία όπως είναι το πεδίο των ηλεκτρονικών, της βιοϊατρικής, της φαρμακευτικής, των καλλυντικών, των περιβαλλοντικών αναλύσεων και της επιστήμης των υλικών, λόγω της σχετικής ευκολίας τους στην προετοιμασία και στον χειρισμό τους, της αυξημένης δραστηριότητάς τους και της ενεργού επιφάνειας όπως και της ικανότητας των ρυθμιζόμενων οπτικών και άλλων ιδιοτήτων (Niemeyer, 2001, Poole and Owen, 2003, Schmid, 2004 στο Ju-Nam and Lead, 2008).

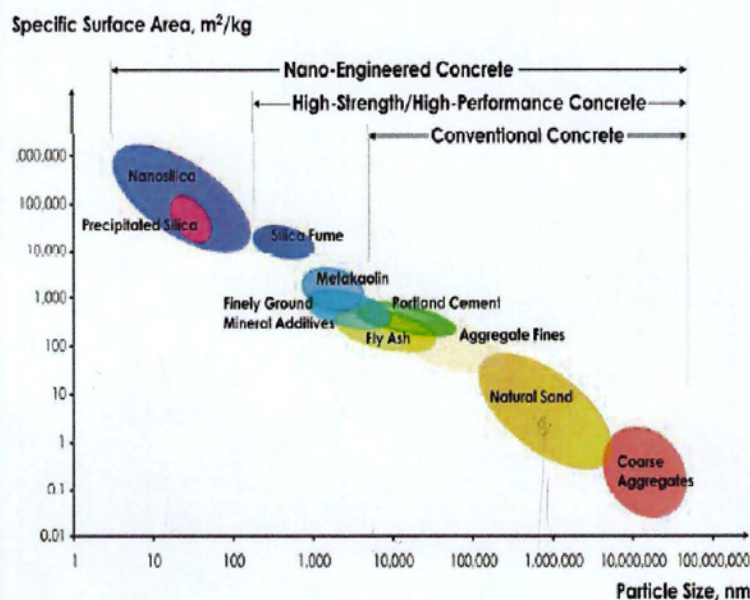
Ο σχεδιασμός νέων νανοςωματιδίων έχει αποτελέσει τη βάση για πρόοδο της τεχνολογίας την τελευταία δεκαετία. Γενικά, τα παρασκευασμένα νανοςωματίδια μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με την χημική τους σύνθεση και τις ιδιότητές τους. Μπορούν να παραχθούν μέσω μιας τεράστιας γκάμας διαδικασιών οι οποίες ομαδοποιούνται στις εκ των άνω προς τα κάτω (top-down) ή από κάτω προς τα πάνω (bottom-up) στρατηγικές. Μια σχηματική περιγραφή των στρατηγικών αυτών φαίνεται στην Εικ. 1.1 που ακολουθεί.



Εικ. 1.1. Οι εκ των άνω προς τα κάτω και από κάτω προς τα άνω στρατηγικές (Ju-Nam and Lead, 2008).

Η προσέγγιση εκ των άνω προς τα κάτω ορίζεται αυτή κατά την οποία τα νανοσωματίδια ή τα καλά οργανωμένα συγκροτήματα προέρχονται απευθείας από μακροσκοπικά υλικά (bulk) μέσω της δημιουργίας απομονωμένων ατόμων χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές κατανομής (Niemeyer, 2001 στο Ju-Nam and Lead, 2008). Η πλειοψηφία των εκ των άνω προς τα κάτω περιπτώσεων περιλαμβάνουν φυσικές μεθόδους όπως άλεση και τριβή (attrition), επαναλαμβανόμενη βαφή και φωτολιθογραφία (Gao 2004 στο Ju-Nam and Lead, 2008). Οι στρατηγικές «bottom-up» περιλαμβάνουν μοριακά συστατικά ως πρώτες ύλες που συνδέονται μέσω χημικών αντιδράσεων, πυρήνωσης (nucleation) και διαδικασίας ανάπτυξης ώστε να προωθήσουν τον σχηματισμό πιο περίπλοκων συσσωματωμάτων (Gao, 2004, Rotello, 2003 στο Ju-Nam and Lead, 2008). Βάσει της “bottom-up” προσέγγισης το μέγεθος και το σχήμα των νανοσωματιδίων μπορούν να καθοριστούν ήδη από τη στιγμή της παραγωγής (Sobolev K. et al., 2006). Επισημαίνεται η δημιουργία νέων νανοϋλικών βασισμένα σε μέταλλα, σε οξείδια σιλικόνης και γερμανίου που επιδεικνύουν εξαιρετική συμπεριφορά. Τα νανοσωματίδια αυτά που έχουν δημιουργηθεί στο επίπεδο της νανοκλίμακας χρησιμοποιούνται τις περισσότερες φορές για τη βελτίωση της μηχανικής συμπεριφοράς υλικών στα οποία ενσωματώνονται. Ανάμεσα στα υλικά στα οποία προστίθενται τα νανοσωματίδια ανήκει και το σκυρόδεμα. Ακολουθεί η Εικ. 1.2 η οποία παρουσιάζει τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται στο σκυρόδεμα σε σχέση με την ειδική επιφάνειά τους, περιλαμβάνοντας εκτός της περίπτωσης του

συμβατού σκυροδέματος, το σκυρόδεμα υψηλών αποδόσεων αλλά και το νανοκατασκευασμένο σκυρόδεμα.



Εικ. 1.2. Το μέγεθος των σωματιδίων και η κλίμακα της ειδικής επιφάνειας που σχετίζονται με υλικά από σκυρόδεμα (Sanchez and Sobolev, 2010 and Sobolev et al., 2006).

Ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά όλων των νανოსωματιδίων είναι η μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας. Ως αποτέλεσμα αυτού του χαρακτηριστικού, η επιφάνεια των νανοςωματιδίων διαθέτει σημαντική ενέργεια επιφάνειας (Feldheim and Colby, 2002 στο Ju-Nam and Lead, 2008). Εάν η επιφάνεια δεν προστατεύεται με κάποιο μόριο, τον αποκαλούμενο στεγανοποιητικό παράγοντα (capping agent), θα πραγματοποιούνται αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και έτσι θα μειώνεται η επιφανειακή ενέργεια και αυτό συνήθως οδηγεί σε συσσωμάτωση (aggregation). Οι στεγανοποιητικοί παράγοντες μπορεί να είναι οργανικά μόρια, πολυμερή ή βιολογικά μόρια και αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι των περισσότερων νανοςωματιδίων ενώ η μελέτη της συμπεριφοράς των νανοςωματιδίων δίχως την κατανόηση της χημείας του στεγανοποιητικού παράγοντα θα οδηγήσει σε παρερμηνείες των ιδιοτήτων τους (Ju-Nam and Lead, 2008).

Για την παραγωγή των παρασκευασμένων νανοσωματιδίων, ο βασικός σκοπός δεν είναι απλά η απόκτηση νανοϋλικών. Για τις περισσότερες εφαρμογές, χρειάζεται να παρακολουθηθούν στενά οι πειραματικές συνθήκες προκειμένου να αποκτηθούν νανοσωματίδια με τουλάχιστον τα επόμενα χαρακτηριστικά: πανομοιότυπα σωματίδια από πλευράς μεγέθους, σχήματος ή μορφολογίας, χημικής σύστασης και κρυσταλλικής δομής και μονοδιασποράς (Rotello, 2003 στο Yon Ju-Nam and Lead, 2008).

Επί του παρόντος, υπάρχουν δύο κύριες τάξεις νανοπροϊόντων: νανοϋλικά στερεωμένα πάνω σε ένα υπόστρωμα και ελεύθερα νανοσωματίδια. Το νανοασήμι, διάφορες μορφές άνθρακα, το οξείδιο του ψευδαργύρου, το διοξείδιο του τιτανίου και το οξείδιο του σιδήρου αποτελούν την πελιοψηφία των νανοσωματιδίων σε χρήση (RCEP, 2008 στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009). Τα νανοσωματίδια έχουν ενσωματωθεί σε πολλά προϊόντα καθημερινής χρήσης όπως στα κονιάματα, στους καταλύτες, σε φαρμακευτικά είδη, στα καλλυντικά, σε ηλεκτρονικές συσκευές ή άλλες οικιακές συσκευές (Nel et al., 2006 στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009). Πάντως, το μεγαλύτερο φάσμα εφαρμογών ανήκει στους νανοσωλήνες άνθρακα και στα νανοσωματίδια από ασήμι (Rejeski and Lekas, 2008; Zweck et al., 2008 στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009).

Η νανοτεχνολογία έχει εισέλθει πλέον τον 21^ο αι. για τα καλά στις σύγχρονες κοινωνίες, εξυπηρετώντας βασικά ζητήματα στην καθημερινότητα του ανθρώπου. Τα οφέλη της εφαρμογής της νανοτεχνολογίας στον κατασκευαστικό τομέα είναι πολυάριθμα και αξιοσημείωτα. Αυτό διότι προσφέρει λύσεις για την αντιμετώπιση τρεχόντων κατασκευαστικών προβλημάτων, καθώς δίνεται η δυνατότητα κατανοώντας τις ιδιότητες της ύλης στην νανοκλίμακα, να ελεγχθούν οι ιδιότητες των υλικών στον μακρόκοσμο. Μπορεί και να αλλάξει ακόμα και τις απαιτήσεις και την οργάνωση της κατασκευαστικής διαδικασίας.

Συνοπτικά, τα πεδία, τα προϊόντα και οι συσκευές όπου θα εστιάσει η συγκεκριμένη ανασκόπηση όσον αφορά την εφαρμογή της νανοτεχνολογίας στον τομέα της κατασκευής, είναι:

1. Ανάπτυξη δομικών υλικών μεγαλύτερης αντοχής και ανθεκτικότητας, πολυλειτουργικά υλικά.
2. Δημιουργία επιστρώσεων εύκολης συντήρησης, φωτοκαταλυτικές επιστρώσεις, αντιδιαβρωτικές και αυτοκαθαριζόμενες επιστρώσεις.

3. Καλύτερη κατανόηση της δομής τσιμεντοειδών υλικών και οι βελτιωμένες ιδιότητες τους.
4. Σχεδιασμός νάνο-αισθητήρων, έξυπνα αδρανή και επικαλύψεις με την ιδιότητα ασύρματων αισθητήρων.
5. Ανάπτυξη αυτοθεραπευόμενων υλικών (self-healing materials).
6. Γεωτεχνικές εφαρμογές.

1.2 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Στο σημείο αυτό θεωρήθηκε απαραίτητη η παρουσίαση ενός μοντέλου κόκκου πρόσμιξης προκειμένου να περιγραφεί ο τρόπος διάδοσης της ρωγμής καθώς αυτή θα συναντήσει τον κόκκο. Η εφαρμογή του μοντέλου μπορεί να φανεί χρήσιμη είτε στην περίπτωση της μελέτης νανοενισχυτικών είτε στην περίπτωση μελέτης αυτοθεραπευόμενων υλικών που και οι δύο περιπτώσεις σχετίζονται με τον τρόπο διάδοσης που ακολουθούν οι ρωγμές. Όσον αφορά τα νανοενισχυτικά, η ενίσχυση είτε της σκληρότητας, είτε της αντοχής ρυθμίζεται από το εάν η ρωγή θα διαδοθεί περιμετρικά ή διαμέσου του κόκκου. Ενώ στα αυτοθεραπευόμενα, προκειμένου να υπάρξουν αποδοτικά αποτελέσματα θα πρέπει να τηρηθεί η διαμέσου διάδοση, ώστε να γίνει εφικτός ο θρυμματισμός των νανοδεξαμενών και η απελευθέρωση του «θεραπευτικού» υλικού που θα γεμίσει τη ρωγή.

Είναι γεγονός ότι υπάρχει η δυνατότητα να παραμετροποιηθούν οι ιδιότητες των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν σε κάποια κατασκευή, προκειμένου να τις φτάσουμε στα επιθυμητά επίπεδα που θα κάνουν αυτά τα υλικά ακόμα περισσότερο ελκυστικά για χρήση από τα συνήθη υλικά και τις γνωστές ιδιότητες τους. Κάποιες από τις ιδιότητες που δύναται να βελτιωθούν είναι η αντοχή και η σκληρότητα οι οποίες συνδέονται με τη ρηγμάτωση του υλικού. Η διάδοση των ρωγμών παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην μηχανική συμπεριφορά των υλικών. Μέσω των ρωγμών γίνεται απορρόφηση ενέργειας η οποία προέρχεται από τη δράση δυνάμεων. Μπορεί όμως η έντονη ρηγμάτωση να οδηγήσει σε αστοχία του υλικού και επομένως να είναι ανεπιθύμητη, μπορεί όμως και να είναι επιθυμητή όπως στην περίπτωση των πλακών θωράκισης διότι συντελούν στην ορθή λειτουργία τους.

Προσμίξεις (inclusions) μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την μηχανική συμπεριφορά των υλικών. Η ρωγμή καθώς θα συναντήσει τον κόκκο του υλικού πρόσμιξης θα ακολουθήσει έναν από τους δύο δρόμους που εξηγούνται :

α) είτε θα περάσει διαμέσου του κόκκου, δηλαδή το διασχίζει (intragranular propagation), είτε β) το προσπερνά από την περιφέρειά του διασχίζοντας την διεπιφάνεια που έχει δημιουργηθεί μεταξύ του κόκκου της πρόσμιξης και του υλικού μας (intergranular propagation). Το συγκεκριμένο φαινόμενο έχει μελετηθεί στην περίπτωση κεραμικών υλικών όπως και σε υαλώδη κεραμικά υλικά. Ο πρώτος τρόπος διάδοσης της ρωγμής συνδέεται με την υψηλή αντοχή, ενώ ο δεύτερος με την σκληρότητα (Cahn et al., 1996 στο Karakasidis and Charitidis 2010).

Επιπρόσθετα, έχει αποδειχθεί μέσα από πρόσφατες πειραματικές διαδικασίες, ότι στη διάδοση της ρωγμής διαμέσου του κόκκου το μήκος της είναι μεγαλύτερο από αυτό της διάδοσης ακολουθώντας την περιφέρεια του κόκκου και προστίθεται ακόμα η πληροφορία ότι το μέγεθος των κόκκων επηρεάζει επίσης το μήκος αυτό.

Παρουσιάζεται ένα τρισδιάστατο μοντέλο προκειμένου να είναι πιο ρεαλιστικό, όπου μελετήθηκε η επιρροή του μεγέθους των κόκκων πρόσμιξης αλλά και του μεγέθους της ζώνης της διεπιφάνειας μεταξύ του υλικού και των νανο-σωματιδίων κατά τη διάδοση των ρωγμών. Στο συγκεκριμένο μοντέλο επιδιώκεται η συσχέτιση του τρόπου που διαδίδεται η ρωγμή ανάλογα με τον λόγο του όγκο της διεπιφάνειας μεταξύ του κόκκου και της μήτρας σε σχέση με τον όγκο της πρόσμιξης.

Στη συνέχεια αποδείχθηκε ότι υπάρχει μία κρίσιμη τιμή κάτω από την οποία πραγματοποιείται διάδοση της ρωγμής διαμέσου του κόκκου, ενώ για μεγαλύτερες τιμές απ' την κρίσιμη, πραγματοποιείται η διάδοση μέσα από την περιφέρεια του κόκκου, είτε διακόπτεται η διάδοσή της. Είναι δυνατό να καθοριστεί το πλάτος της διεπιφάνειας αυτής έτσι ώστε να «ελεγχθεί» το είδος της διάδοσης της ρωγμής και άρα και της μηχανικής συμπεριφοράς των υλικών.

Όσον αφορά το μοντέλο χρησιμοποιούνται οι παραδοχές ότι οι προσμίξεις προσομοιώνονται τρισδιάστατα και διαθέτουν σφαιρική μορφή (χρησιμοποιείται το μισό της σφαίρας) με ακτίνα r και με πλάτος της διεπιφάνειας που περιβάλλει τον κόκκο, συμβολίζεται με dr . Το μοντέλο βασίζεται σε ενεργητικές προσεγγίσεις

και κάνει σύγκριση μεταξύ της απαιτούμενης ενέργειας για την διάσπαση των ατομικών δεσμών καθώς διαδίδεται περιφερειακά του κόκκου, με αυτή για την διαμέσου διάδοση.

Έστω E_{incl} η ενέργεια σύνδεσης των ατόμων της πρόσμιξης και E_{int} η ενέργεια σύνδεσης των ατόμων στην περιοχή της διεπιφάνειας. Η συνολική ενέργεια θα είναι ανάλογη του όγκου που αντιστοιχεί στη διαδρομή που ακολουθεί η ρωγμή. Για τον όγκο της «ευθείας» διαδρομής στην περίπτωση της διάδοσης διαμέσου του κόκκου ισχύει:

$$V_{trans} = S_{trans} dr = (\frac{1}{2})\pi r^2 a \quad (1)$$

Όπου a το άνοιγμα της ρωγμής στην κορυφή της.

και η αντίστοιχη ενέργεια που απαιτείται για την διάσπαση των δεσμών θα είναι:

$$E_{trans} = V_{trans} E_{incl} = (\frac{1}{2})\pi r^2 a E_{incl} \quad (2)$$

Όσον αφορά τη διάδοση της ρωγμής περιμετρικά του κόκκου, ο όγκος της αντίστοιχης διαδρομής θα είναι το $\frac{1}{4}$ της διαφοράς του όγκου της σφαίρας με ακτίνα $r+a$ και r είναι:

$$V_{inter} = (\frac{1}{4})((\frac{4}{3})\pi(r+a)^3 - (\frac{4}{3})\pi r^3) \quad (3)$$

Αν γίνει η υπόθεση ότι το a τείνει να είναι ίσο με το dr η εξίσωση (3) μετατρέπεται ως εξής:

$$V_{inter} = \pi r^2 a \quad (4)$$

Και άρα η ενέργεια της διεπιφάνειας θα είναι ίση με :

$$E_{inter} = V_{inter} E_{int} = \pi r^2 a E_{int} \quad (5)$$

Ο λόγος της ενέργειας που απαιτείται για την διαμέσου διάδοση προς την ενέργεια κατά την περιμετρική διάδοση δίνεται από την εξίσωση:

$$E_{trans} / E_{inter} = (\frac{1}{2}) (E_{incl} / E_{int}) \quad (6)$$

Συμπερασματικά, όσο μεγαλύτερη η ενέργεια μεταξύ των δεσμών των ατόμων συγκριτικά με αυτή της διεπιφάνειας τόσο θα πραγματοποιείται η περιμετρική διάδοση. Οι ενέργειες αυτές επηρεάζονται τόσο από το μέγεθος των κόκκων των προσμίξεων, όσο και από το μέγεθος της περιοχής της διεπιφάνειας, όπως έχει παρατηρηθεί πειραματικά (Zhang et al., 2005; Voevodin et al. 2000 στο

Karakasidis and Charitidis 2010). Όσο ισχύει ότι $E_{incl} > 2E_{int}$ ευνοείται η διάδοση περιμετρικά του κόκκου και αυτό οδηγεί σε αύξηση της ανθεκτικότητας και αντοχής ενώ όσο ισχύει $E_{incl} < 2E_{int}$ ευνοείται η διαμέσου διάδοση η οποία οδηγεί στην αύξηση της σκληρότητας.

Είναι απαραίτητο να γίνει η εκτίμηση της εξάρτησης αυτών των ενεργειών σε σχέση με το μέγεθος των προσμίξεων. Ισχύει ότι για μικρά μεγέθη προσμίξεων η ενέργεια E_{incl} είναι όμοια με την E_{int} και επομένως ευνοείται η διαμέσου διάδοση. Όσο το μέγεθος των προσμίξεων αυξάνεται, οι δύο ενέργειες διαφέρουν. Για μεγάλα μεγέθη προσμίξεων η E_{incl} προσεγγίζει την τιμή της αντίστοιχης που αφορά το υλικό στον μακρόκοσμο, που συνήθως είναι μεγαλύτερη της ενέργειας στην διεπιφάνεια και επομένως ευνοείται η διάδοση περιμετρικά του κόκκου. Εάν θεωρηθεί ότι η E_{int} παραμένει σταθερή, διερευνείται ποιά θα είναι η μεταβολή της E_{incl} σε σχέση με το μέγεθος της πρόσμιξης. Προκύπτει μια χονδρική εκτίμηση βασισμένη στην αναλογία του όγκου της περιοχής της διεπιφάνειας (V_{inter}) προς τον όγκο του υλικού της πρόσμιξης (V_{incl})

Αρχικά, για τον υπολογισμό χρησιμοποιείται η παραδοχή κυκλικών κρυστάλλων.

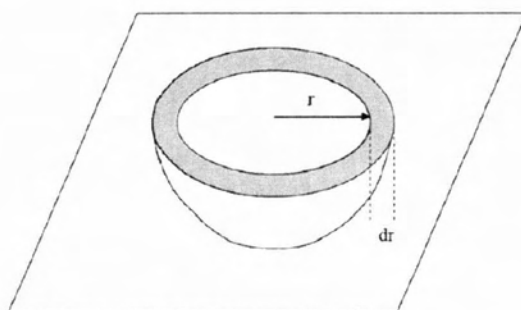


Fig. 1. Schematic view of crystallite represented as half sphere with radius r . The light grey region represents the extent of the interface (dr).

Εικ.1. 4. Η σχηματική όψη του κρυστάλλου ως το μισό σφαίρας με ακτίνα r . Η γκρι περιοχή παριστάνει την επέκταση της διεπιφάνειας (dr). (Karakasidis and Charitidis 2010)

Θεωρώντας ότι η περιοχή της διεπιφάνειας επεκτείνεται σε 10 ενδοατομικές αποστάσεις, που η κάθε μία έχει μήκος περίπου 5\AA το πλάτος της διεπιφάνειας είναι $0,005\text{ }\mu\text{m}$. Επομένως, ο υπολογισμός του λόγου αυτής της διεπιφάνειας προς τον αντίστοιχο όγκο του μακροσκοπικού υλικού προκύπτει από την παρακάτω εξίσωση:

$$V_{\text{inter}}/V_{\text{incl}}=(2\pi r^2 dr)/((1/2)(4/3)\pi r^3)=3dr / r \quad (7)$$

Το διάγραμμα που προκύπτει από τα διάφορα μεγέθη κρυστάλλων παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.

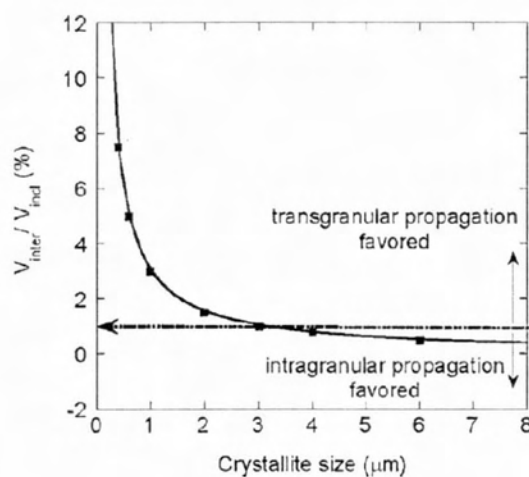


Fig. 2. $V_{\text{inter}}/V_{\text{incl}}$ as a function of inclusion size (in μm) for interface width $dr = 0.005\text{ }\mu\text{m}$.

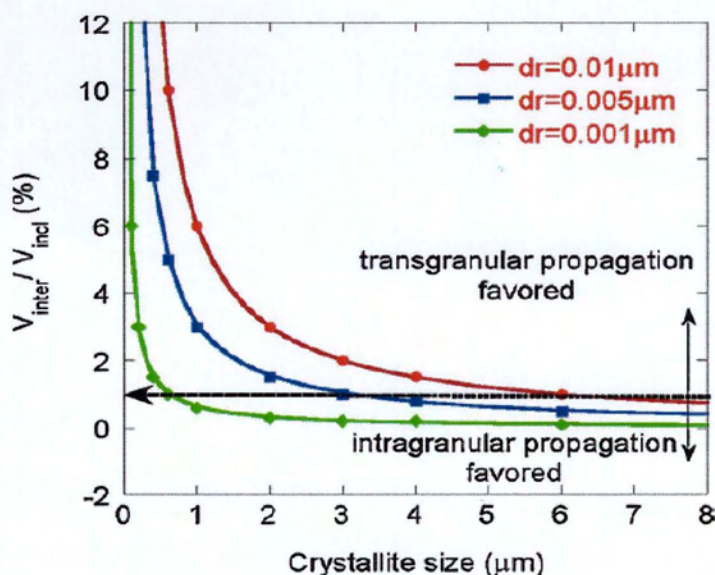
Εικ.1.5. $V_{\text{inter}}/V_{\text{incl}}$ συναρτήσεϊ του μεγέθους της πρόσμιξης με δεδομένο πλάτος διεπιφάνειας $dr = 0,005\text{ }\mu\text{m}$ (Karakasidis and Charitidis, 2010).

Ένα από τα συμπεράσματα που προκύπτουν από το διάγραμμα είναι ότι για τιμές μεγέθους της πρόσμιξης έως $3\text{ }\mu\text{m}$ ο λόγος παίρνει τιμές ακόμα και πάνω από 12% και μειώνεται το ποσοστό αυτό όσο αυξάνεται το μέγεθος. Από τα $3\text{ }\mu\text{m}$ και πιο μεγάλα μεγέθη, το ποσοστό φαίνεται να πέφτει με μικρό ρυθμό και ομαλά σε σχέση με τα μικρότερα μεγέθη και συγκεκριμένα να σταθεροποιείται γύρω από το ποσοστό 1%.

Το ποσοστό $V_{\text{inter}} / V_{\text{cryst}}$ ισούται με το ποσοστό των ατόμων στην διεπιφάνεια προς τα άτομα του όγκου του κρυστάλλου και επομένως αποτελούν ένα δείκτη για την συμπεριφορά του υλικού στον μακρόκοσμο.

Πιο αναλυτικά, για ποσοστό $V_{\text{inter}}/V_{\text{cryst}}$ μικρότερο του 1% ευνοείται η διάδοση περιμετρικά του κόκκου, ενώ για μεγαλύτερο ευνοείται η διαμέσου διάδοση. Στην περίπτωση της διάδοσης περιμετρικά του κόκκου το ενεργό μήκος της ρωγμής θα είναι μικρότερο από το αντίστοιχο της διαμέσου διάδοσης.

Αναφέρεται επίσης ότι πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η έκταση της διεπιφάνειας, διότι για διαφορετικές τιμές προκύπτουν και διαφορετικά ποσοστά $V_{\text{int}} / V_{\text{incl}}$. Σχετικά με αυτό παρατίθεται το εξής διάγραμμα.



Εικ.1.6. $V_{\text{inter}} / V_{\text{incl}}$ συναρτήσεως του μεγέθους της πρόσμιξης με 3 διαφορετικά πλάτη διεπιφάνειας. (Karakasidis and Charitidis, 2010)

Επιπρόσθετα, γίνεται λόγος για κάποια κατώτατα όρια που αφορούν το ελάχιστο μέγεθος της πρόσμιξης και την ελάχιστη έκταση της διεπιφάνειας (dr). Για το πρώτο, λαμβάνοντας υπόψη τη συνθήκη $V_{\text{int}}/V_{\text{incl}} \leq 1$ προκύπτει ότι οφείλεται να ικανοποιείται η ανισότητα $3dr \leq r$ και όσον αφορά το δεύτερο θεωρώντας τουλάχιστον δύο ενδοατομικές αποστάσεις με μήκος 5\AA καταλήγουμε στην τιμή του 1 nm. Επίσης ορίζεται και ένα κατώτατο όριο για το μέγεθος των κόκκων, το

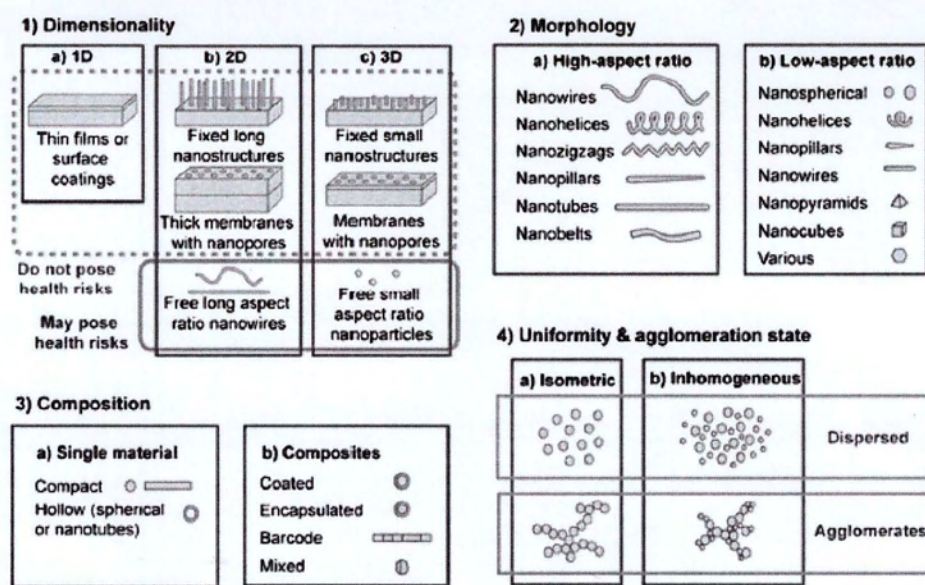
οποίο είναι τα 3nm. Κάτω από αυτό το όριο διακόπτεται η ύπαρξη της επίδρασης στην αντοχή διότι οι διεπιφάνειες και οι κόκκοι γίνονται δυσδιάκριτες και δεν λειτουργεί το φαινόμενο όπως έχει περιγραφεί παραπάνω. Όπως επίσης και η έκταση των διεπιφανειών δεν μπορεί να είναι πολύ μικρή γιατί δεν θα συμβάλλει στην αύξηση της σκληρότητας.

1.3 ΝΕΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΥΠΑΡΧΟΝΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.

Αναφερόμενοι πριν στα νανοσωματίδια έγινε λόγος για τα νανοσωματίδια άνθρακα. Το ένα είδος είναι τα φουλλερένια και το δεύτερο οι νανοσωλήνες άνθρακα. Όσον αφορά τα φουλλερένια, ανακαλύφθηκαν το 1985 από τους Harold W. Kroto, Robert F. Curl and Richard E. Smalley ενώ η ονομασία τους οφείλεται στον διάσημο αρχιτέκτονα Buckminster Fuller (Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009) ο οποίος είχε φτιάξει κατασκευές δικτυωμάτων που έμοιαζαν με τη δομή του C_{60} . Είναι μόρια που αποτελούνται από 60 άτομα άνθρακα που συνήθως συμβολίζονται με C_{60} . Διαθέτουν σφαιρική μοριακή δομή όπου τα άτομα άνθρακα είναι τοποθετημένα στους κόμβους (vertices) μιας κανονικής εικοσάεδρης κόλουργς δομής. Υπάρχουν και μεγαλύτερης μάζας φουλλερένια με διαφορετική γεωμετρική δομή, όμως τα C_{60} είναι τα πιο ευρέως μελετημένα. Στην συνέχεια, η ανακάλυψη μιας δομής ατόμων άνθρακα μορφής σωλήνα το 1991 θεωρείται αξιοσημείωτη (Keiper, 2003 στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009). Η διάμετρος των νανοσωλήνων αυτών είναι της τάξης του νανομέτρου αλλά το μήκος τους μπορεί να φτάσει και το 1 χιλιοστό. Αυτό που χαρακτηρίζει τους νανοσωλήνες είναι η εξαιρετικά μεγάλη εφελκυστική αντοχή τους που φτάνει την τιμή των 63 GPa. Βρέθηκε να ξεπερνά την αντοχή του χάλυβα κατά 100 φορές. Ασυνήθιστα θερμικά χαρακτηριστικά και αγωγιμότητας αυτών των νανοσωλήνων ήταν αρκετά για την περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη στη σύνθεση και εφαρμογή αυτών των υλικών. Εργαστηριακά δίνεται πλέον η δυνατότητα να παράγονται μεγάλες ποσότητες νανοσωλήνων και να χρησιμοποιούνται για παράδειγμα ως προσθήκη στο τσιμέντο βελτιώνοντας έτσι τις μηχανικές του ιδιότητες.

Πιο συγκεκριμένα για την προσθήκη νανοσωματιδίων στο σκυρόδεμα, μπορεί να ειπωθεί συνοπτικά πως οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση της αντοχής και την παρακολούθηση (monitoring) της συμπεριφοράς

του σκυροδέματος. Εκτός από τα φουλλερένια και τους νανοσωλήνες άνθρακα, υπάρχουν πολλές άλλες τάξεις νανοσωματιδίων (Buzea et al., 2007 στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009), περιλαμβάνοντας μεταλλικά (σίδηρο, νικέλιο, λευκόχρυσος), μαγνητικά και πολυμερικά νανοσωματίδια. Με την προσθήκη σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου επιτυγχάνεται η συμπύκνωση της μικρο και νανοδομής έχοντας ως αποτέλεσμα βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες (Mann, 2006 στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009). Σωματίδια αιματίτη (Fe_2O_3) προστίθενται στο σκυρόδεμα για να αυξήσουν την αντοχή του και να προσφέρουν την δυνατότητα παρακολούθησης των επιπέδων των τάσεων μέσω μετρήσεων ηλεκτρικής αντίστασης (Mann, 2006 στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009). Δίνεται η δυνατότητα λοιπόν, στη δημιουργία στοιχείων με αυξημένη αντοχή και παράλληλα χωρίς να μεγαλώνει το μέγεθός τους. Στην Εικ. 1.3 κατηγοριοποιούνται νανοδομημένα υλικά, περιλαμβανόμενα τα νανοσωματίδια, από την άποψη των διαστάσεων της νανοδομής, τη μορφολογία, τη σύνθεση, την ομοιογένεια και τη κατάσταση συσσώρευσης.



© AVS The Science & Technology Society 2007

Εικ.1.3. Ταξινόμηση των νανοδομημένων υλικών από άποψη διαστάσεων, μορφολογίας, σύνθεσης, ομοιογένειας και κατάσταση συσσώρευσης (Buzea et al. 2007 στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009).

Ένα ξεχωριστό κομμάτι με το οποίο συνδέεται η νανοτεχνολογία είναι αυτό των υδρόφοβων επιφανειών, που επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ειδικών επιστρώσεων που ευνοούν την ανθεκτικότητα λόγω καιρικών συνθηκών και άλλων φαινομένων

που μπορούν να προκαλέσουν μικρές ρηγματώσεις ή όποιες φθορές στο υλικό μας. Με τον όρο υδρόφοβο, εννοείται κάθε επιφάνεια η οποία απωθεί το νερό ή πιο γενικά το ρευστό το οποίο έρχεται σε επαφή με αυτή, δημιουργώντας σταγόνες σφαιρικού σχήματος και οι οποίες ολισθαίνουν πάνω στην επιφάνεια και έτσι απομακρύνονται συμπαρασύροντας και όποιες ακαθαρσίες. Το φαινόμενο αυτό θυμίζει τη φυσική συμπεριφορά του γνωστού λουλουδιού, λωτός (lotus effect), του οποίου τα φύλλα παρουσιάζουν εξαιρετικά αυξημένη υδροφοβικότητα. Σωματίδια ρύπων ενσωματώνονται στα σταγονίδια νερού, μειώνοντας έτσι την πρόσφυση. Με την εφαρμογή αυτού έχουμε την δημιουργία αυτοκαθαριζόμενων υλικών. Η εφαρμογή υδρόφοβων επιφανειών συνιστάται σε εξωτερικούς τοίχους δομικών κατασκευών ώστε να διατηρούνται καθαρές οι εξωτερικές επιφάνειες μέσω της ιδιότητας του αυτοκαθαρισμού όπως και σε επιστρώσεις μετάλλων προκειμένου να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση λόγω της απομάκρυνσης του νερού.

Συνεχίζοντας, γίνεται αναφορά σε μια αξιοσημείωτη ιδιότητα που μπορούν να αποκτήσουν τα υλικά, αυτή των αυτοθεραπευόμενων υλικών (self healing) τα οποία έχουν την ιδιότητα να διορθώνουν από μόνα τους μικρές ρωγμές δίχως την επέμβαση του ανθρώπου. Κάθε ένα από τα αυτοθεραπευόμενα υλικά βασίζεται σε προηγούμενες γνώσεις πάνω στον μηχανισμό φθοράς στα υλικά που είναι ευπαθή και αποτελούνται από έναν θεραπευτικό παράγοντα μέσα σε κάψουλα. Αυτός ο παράγοντας απελευθερώνεται μόλις πραγματοποιηθεί φθορά στο υλικό και την «θεραπεύει», με αποτέλεσμα να αυξάνεται η λειτουργική ζωή του υλικού. Έχουν γίνει έρευνες στα αυτοθεραπευόμενα υλικά πάνω σε πολυμερή, σε επιστρώσεις και σε σύνθετα υλικά (Sharp and Clemena 2004).

Ακόμα, γίνεται δυνατή η παρακολούθηση της εξέλιξης των κατασκευών με το χρόνο βάσει της εφαρμογής νανο-αισθητήρων που καταγράφουν διάφορα μεγέθη που ενδιαφέρουν τους μηχανικούς, γεγονός που προσφέρει ασφάλεια στους ανθρώπους. Η εφαρμογή βασίζεται στην ανάπτυξη υλικών προηγμένης τεχνολογίας τα οποία λειτουργούν ως αισθητήρες και τα οποία αν συνδυασθούν με μικροεπεξεργαστές και ενσωματωθούν σε κατάλληλα υλικά μπορούν να δημιουργήσουν έξυπνες κατασκευές. Οι κατασκευές αυτές θα μπορούν να αισθάνονται ανεπιθύμητες αλλαγές στο περιβάλλον τους, να επεξεργάζονται τα δεδομένα αυτά και να προσαρμόζονται έγκαιρα στις αλλαγές αυτές. Με αυτό τον

τρόπο, διατηρείται το επίπεδο της απαιτούμενης ασφάλειας (Sharp and Clemeña 2004).

Τέλος, είναι απαραίτητο να αναφερθεί η συμβολή της νανοτεχνολογίας και σε γεωτεχνικά ζητήματα και πιο συγκεκριμένα στην αντιμετώπιση της ρευστοποίησης, φαινόμενο που δημιουργεί πολλά σημαντικά έως και καταστροφικά προβλήματα. Γνωστή ως παθητική σταθεροποίηση, αποτελεί μια λύση που βρίσκεται ακόμα όμως σε πειραματικό επίπεδο. Έχει επιδείξει όμως προοπτικές για εφαρμογή σε πραγματικό χώρο και κάτω από πραγματικές συνθήκες ενός εδαφικού προφίλ. Αφορά την βραδεία έγχυση ενός ενδοπορώδους ρευστού εμπλουτισμένο με κάποιο υλικό σταθεροποίησης και το οποίο διανέμεται στην θέση προορισμού χρησιμοποιώντας τη φυσική ροή των υπόγειων υδάτων. Το υλικό σταθεροποίησης αποτελείται από περιβαλλοντικά ασφαλή νανοσωματίδια όπως είναι το κολλοειδές πυρίτιο ή μείγματα σωματιδίων αργίλου και με την έγχυσή τους στο εδαφικό υλικό μεταβάλλεται η μηχανική απόκριση του εδαφικού συστήματος μετριάζοντας έτσι τον κίνδυνο για ρευστοποίηση.

Εκμεταλλεζόμενοι τις καινοτομίες αυτές είναι δυνατή η ανάπτυξη και η βελτιστοποίηση του χώρου της κατασκευής με την δημιουργία έργων που αντέχουν μεγαλύτερα φορτία και παρουσιάζουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Επιπλέον, συμβάλλουν σε ένα πιο καθαρό αστικό περιβάλλον. Όραμα των ερευνητών αποτελεί ένα μέλλον όπου οι ρηγματωμένες γέφυρες θα διορθώνονται από μόνες τους, στηθαία ασφαλείας που θα επανέρχονται στην αρχική τους θέση μετά την σύγκρουση, μεταλλικές κατασκευές που θα καθαρίζονται μόνες τους ώστε να αποφεύγεται η φθορά τους και γέφυρες που θα προσαρμόζουν τα σχήματά τους για τον έλεγχο της κίνησης που θα προκαλείται από τους ανέμους (Mulenga and Robery, 2010).

Η βιομηχανική κλίμακα παραγωγής και η μεγάλη ποικιλία εφαρμογών των παρασκευασμένων νανοσωματιδίων καθώς και η πιθανή απελευθέρωσή τους σε σημαντικές ποσότητες στο φυσικό περιβάλλον έχει αναδείξει μια αυξανόμενη ανησυχία μεταξύ της περιβαλλοντικής επιστημονικής κοινότητας και της νανοτεχνολογίας. Προκειμένου να αντιμετωπισθεί αυτό το θέμα είναι σημαντικό να κατανοηθεί η χημεία των νανοσωματιδίων, η δραστηρότητά τους και οι πιθανοί μηχανισμοί που περιλαμβάνονται στις αλληλεπιδράσεις τους με εδαφικά ή υδρόβια συστατικά. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται ειδικά ζητήματα που

σχετίζονται με τον χειρισμό των αποβλήτων που περιέχουν ναουϋλικά (π.χ (Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Ο στόχοι είναι καταρχάς να επισημανθούν προβλήματα που σχετίζονται με την ανεξέλεγκτη αποδέσμευση των ναοσωματιδίων στο περιβάλλον μέσω της διάθεσης των αποβλήτων και στην πορεία να εισαχθούν τα θέματα των ναοαποβλήτων και της ναοτοξικολογίας στην κοινότητα διαχείρισης των αποβλήτων. Τίθεται απαραίτητη λοιπόν η ανάγκη για λήψη μέτρων για τους χρήστες και γενικότερα όσων εμπλέκονται.

2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

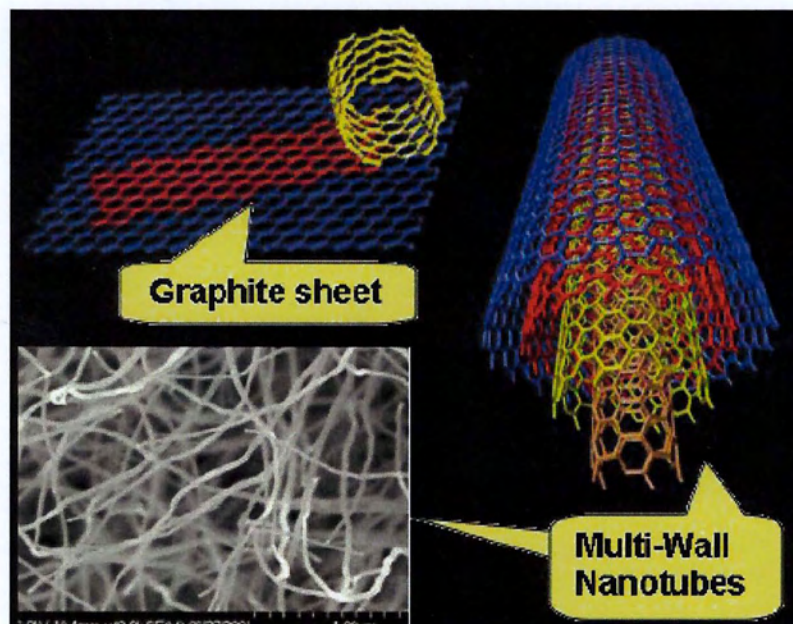
2.1 ΝΑΝΟΪΛΙΚΑ: ΜΙΑ ΝΕΑ ΤΑΞΗ ΥΛΙΚΩΝ

Τις τελευταίες δεκαετίες η νανοτεχνολογία και νανοεπιστήμη ανεκάλυψαν και δημιούργησαν νέες μορφές υλικών, από κλασσικά και ευρύτατα διαδεδομένα στοιχεία όπως ο άνθρακας. Οι κύριοι αντιπρόσωποι αυτών των υλικών είναι τα φουλλερένια και οι νανოსωλήνες άνθρακα. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι επιστήμονες που ανακάλυψαν τα φουλλερένια τιμήθηκαν με το βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1996. Οι νανοςωλήνες λόγω των εξαιρετικών τους ιδιοτήτων χρησιμοποιούνται ή είναι υποψήφιοι να χρησιμοποιηθούν σε μια σειρά εφαρμογών. Για το λόγο αυτό παρακάτω παρουσιάζονται μια αρκετά λεπτομερής περιγραφή τους, καθώς και τον τρόπον παρασκευής τους. Οι νανοςωλήνες ανήκουν σε μια πολλά υποσχόμενη ομάδα των νανοδομημένων υλικών. Αν και υπάρχουν αναφορές για νανοςωλήνες νιτριδίου του βορίου ή για νανοςωλήνες μολυβδαινίου, οι νανοςωλήνες άνθρακα (CNTs) είναι αυτοί που ξεχωρίζουν και που αποτελούν την πιο σημαντική ομάδα (Mamalis et al., 2004). Παρακάτω εξηγείται το τι είναι οι νανοςωλήνες άνθρακα, όπως ακόμα αναλύεται και η επίδραση τους όπως και των νανο ινών (CNFs) που προστίθενται σε στοιχεία τσιμέντου, προκειμένου να ενισχύσουν την αντοχή τους και να βελτιώσουν κάποιες ιδιότητες τους. Γενικά, οι νανοςωλήνες είναι σε θέση να αυξήσουν την αντοχή, με το μέτρο ελαστικότητας να φτάνει την τάξη των TPa και την εφελκυστική αντοχή την τάξη των GPa. Επιπρόσθετα, παρουσιάζουν μοναδικές ηλεκτρονικές και χημικές ιδιότητες. Με τις ιδιότητες τους αυτές οι νανοςωλήνες από άνθρακα και οι νανο ίνες καθίστανται ως τα πιο υποσχόμενα νανο υλικά ικανά να ενισχύσουν τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών από τσιμέντο και την αντίσταση στη διάδοση των ρωγμών.

2.2 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ

Οι νανοςωλήνες άνθρακα μπορούν να περιγραφούν ως ένα φύλλο γραφενίου τυλιγμένο σε μορφή κυλίνδρου με διάμετρο της τάξης των νανομέτρων. Διαθέτουν αυστηρή δόμηση και διαμορφώνονται με ειδική ευθυγράμμιση από εξάγωνα δακτυλίδια και φουλλερένια που συνδέονται με τις άκρες (Bhushan, 2004 στο Sobolev, 2006). Συγκεκριμένα υπάρχουν οι μονού τοιχώματος νανοςωλήνες άνθρακα(single wall CNTs) (SWCNTs), οι πολλαπλών τοιχωμάτων νανοςωλήνες

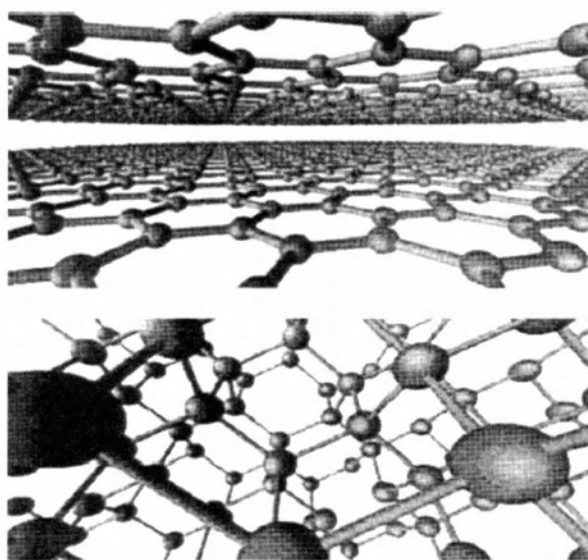
άνθρακα (multi-wall CNTs) (MWCNTs) οι οποίοι είναι ομόκεντροι κύλινδροι γραφενίου διαφορετικής διαμέτρου ομοαξονικά τοποθετημένοι γύρω από έναν κοίλο πυρήνα και τέλος οι νανο ίνες άνθρακα CNFs (Mamalis et al., 2004). Τα δύο είδη νανοσωλήνων φαίνεται στην Εικ. 2.1. Λόγω των ειδικών ενεργειακών απαιτήσεων η ευνοϊκή διάμετρος ενός μονού τοιχώματος νανοσωλήνα άνθρακα είναι περίπου 1.4 nm, ενώ για διαστάσεις μεταξύ 0.4 nm έως και πάνω από 2.5 nm έχει πραγματοποιηθεί κάποια σύνθεση (Bhushan, 2004 στο Sobolev, 2006). Το μήκος των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος δεν είναι καθορισμένο αλλά μπορεί να πάρει τιμές ακόμα και της τάξης των μερικών μικρών (μm) ή ακόμα και χιλιοστών (mm). Από αυτό προκύπτει μάλιστα το γεγονός των μεγάλων λόγων των διαστάσεων. Η σύνθεση των μονού τοιχώματος νανοσωλήνων πετυχαίνεται κάτω από αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες υπό την παρουσία κάποιου καταλύτη (Sobolev et al., 2006). Έχει αποδειχθεί από διάφορες έρευνες πως η εφελκυστική αντοχή των νανοσωλήνων άνθρακα έχει υπολογισθεί να φτάνει την τιμή των 45 GPa, που είναι 20 φορές μεγαλύτερη από αυτή του χάλυβα όπως επίσης και να φτάνει την τιμή των 63 GPa, που είναι 50 φορές υψηλότερη από αυτή του χάλυβα (Sobolev K. and Gutierrez M. F., 2005) ενώ ο συντελεστής Young φτάνει την τιμή των 1000 GPa, η οποία είναι 5 φορές υψηλότερη από αυτή του χάλυβα.



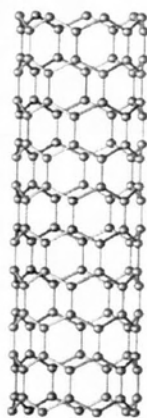
Εικ.2.1. Φύλλο γραφίτη των νανοσωλήνων (2008, Ge and Gao).

Πιο αναλυτικά, όσον αφορά τη δομή των νανοσωλήνων, μπορεί να γίνει η σύγκριση μεταξύ της δομής του διαμαντιού και της δομής του γραφίτη όπως φαίνονται και στις Εικ. 2.2, Εικ. 2.3. Στο διαμάντι, κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με άλλα τέσσερα σε ένα τρισδιάστατο δικτυωτό, το οποίο δίνει στο διαμάντι την αντοχή του. Από την άλλη, στον γραφίτη κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με άλλα τρία άτομα σε ένα επίπεδο διαμορφώνοντας ένα εξαγωνικό δικτυωτό, ενώ ο δεσμός που περισσεύει χρησιμοποιείται για να διατηρεί τα επίπεδα από πάνω και από κάτω. Οι δεσμοί στο επίπεδο είναι πιο ισχυροί από αυτούς του διαμαντιού, όμως οι δεσμοί ενδιάμεσα των επιπέδων είναι σχετικά αδύναμοι και αφήνουν το περιθώριο στα επίπεδα να ολισθήσουν. Για το λόγο αυτό, το διαμάντι παρουσιάζεται ως ισοτροπικό, ενώ ο γραφίτης ανισοτροπικός (Mamalis et al., 2004).

Η δομή των νανοσωλήνων είναι παρόμοια με αυτή του γραφίτη, μόνο που τα επίπεδα κλείνουν ώστε να σχηματίσουν έναν σωλήνα. Στην ιδανική περίπτωση, ένας νανοσωλήνας άνθρακα αποτελείται είτε από ένα κυλινδρικό «φύλλο» γραφίτη, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, και άρα ονομάζονται νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, είτε με περισσότερους ένθετους κυλίνδρους με ένα ενδιάμεσο κενό 0,34-0,36 nm, και άρα ονομάζεται νανοσωλήνας πολλαπλών τοιχωμάτων (Mamalis et al., 2004).

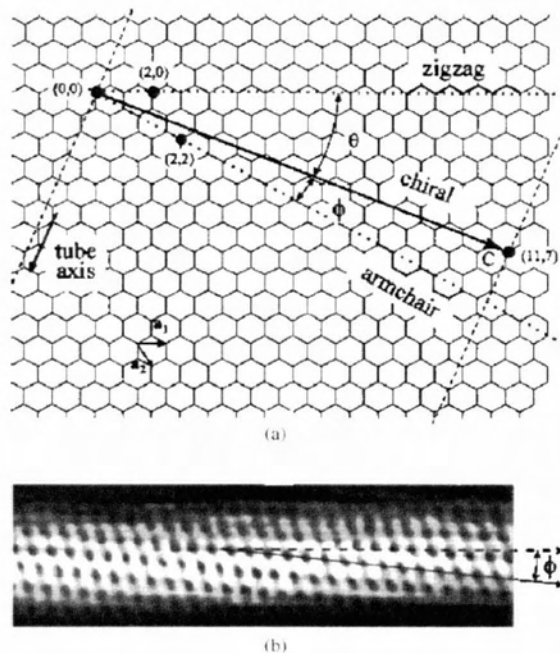


Εικ.2.2. Διαφορές μεταξύ του δικτυωτού του γραφίτη (πάνω) και του διαμαντιού (κάτω) (Mamalis et al., 2004).



Εικ.2.3. Μοντέλο νανοσωλήνα, οι μπάλες αντιπροσωπεύουν τα άτομα άνθρακα, οι ράβδοι τους δεσμούς τους (Mamalis et al., 2004).

Ο τρόπος που τυλίγεται το εξαγωνικό δικτυωτό μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους. Το φύλλο μπορεί να τυλιχτεί κατά μήκος ενός από τους συμμετρικούς άξονες δημιουργώντας έτσι είτε έναν σωλήνα τύπου zigzag ή έναν σωλήνα τύπου armchair (δεν βρέθηκε στα ελληνικά κάποιος δόκιμος όρος). Είναι επίσης δυνατόν να τυλιχτεί το φύλλο σε μια κατεύθυνση που να μην είναι συμμετρική. Στην περίπτωση αυτή το αποτέλεσμα είναι ένας chiral nanotube. Εκτός της chiral angle που ποικίλει, το ίδιο ισχύει και για την περιφέρεια του κυλίνδρου. Θεωρώντας το τύλιγμα του φύλλου ως την «τοποθέτηση» του ατόμου στο (0,0) πάνω στο άτομο στο (n,m), οι σωλήνες μπορούν να ταξινομηθούν χρησιμοποιώντας αυτό το ζευγάρι ακεραίων, το οποίο μάλιστα επίσης προσδιορίζει το προσανατολισμένο πλάτος. Ο πιο λεπτός υπεραγωγίμος νανοσωλήνας άνθρακα που κατασκευάστηκε ήταν μόλις 0,24 nm στην διάμετρο (2001 Tang et al. στο Mamalis et al., 2004). Παρ' όλα αυτά, οι περισσότεροι νανοσωλήνες που παράγονται με κανονικούς τρόπους διαθέτουν μεγαλύτερες διαμέτρους (Mamalis et al., 2004). Τα παραπάνω εξηγούνται καλύτερα σχηματικά στην Εικ. 2.4.



Εικ. 2.4. (a) Το δικτυωτό του άνθρακα και οι τρόποι που μπορεί να τυλιχτεί ώστε να σχηματιστεί σωλήνας zigzag, armchair ή chiral, το οποίο απεικονίζεται με την chiral angle. Το άτομο στη θέση (11,7) προβάλλεται στη θέση (0,0), όπως και τα υπόλοιπα άτομα στη διακεκομμένη γραμμή ώστε να σχηματιστεί ο νανοσωλήνας. (b) Εικόνα STM του (11,7) chiral tube (Mamalis et al., 2004).

2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ

Διάσπαση μέσω θερμότητας, τα άτομα του άνθρακα ανασυνδυάζονται με διάφορους τρόπους μέσα στην αιθάλη (in soot), μερικά σε άμορφες φυσαλίδες και άλλα σε σχήμα ποδοσφαιρικής σφαίρας (buckyballs) ή σε κυλινδρικές κάψουλες με μήκος (νανοσωλήνες). Αξιοσημείωτη πρόοδος έχει γίνει όσον αφορά τη σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα. Γενικά, υπάρχουν τρεις τρόποι να παραχθεί αιθάλη που να περιέχει νανοσωλήνες με υψηλό οριο διαρροής (yield): η ηλεκτρική εκκένωση τόξου (electric arc discharge-EAD), η φωτοαποδόμηση (laser ablation –LA) και η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapour deposition-CVD) (Mamalis et al., 2004).

2.3.1 Μέθοδος ηλεκτρικής εκκένωσης

Οι πρώτοι νανοσωλήνες παράχθηκαν από συνεχές ρεύμα EAD μεταξύ ηλεκτροδίων άνθρακα μέσα σε ένα ευγενές αέριο, όπως το αργό ή το ήλιο (Kroto et al., 1985 στο Mamalis et al., 2004). Παράχθηκαν μακροσκοπικές ποσότητες από νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων μέσω μιας βελτιωμένης μεθόδου εκκένωσης τόξου (Ebbesen and Ajayan 1992 στο Mamalis et al., 2004). Στην διαδικασία αυτή, τα ηλεκτρόδια άνθρακα τοποθετούνται μερικά χιλιοστά χώρια και το ρεύμα έντασης περίπου 100 A εξατμίζει τον άνθρακα σε ένα θερμό πλάσμα (hot plasma), τμήμα του οποίου επανασυμπυκνώνεται με τη μορφή των νανοσωλήνων. Να σημειωθεί ότι οι νανοσωλήνες σχηματίζονται μόνο όπου ρέει το ρεύμα, για παράδειγμα στο μεγαλύτερο αρνητικό ηλεκτρόδιο. Η τάση των περίπου 20 V, διατηρεί μια υψηλή θερμοκρασία των 2000-3000 °C (Yakobson and Smalley, 1997 στο Mamalis et al., 2004).

Η τυπική απόδοση παραγωγής νανοσωλήνων φτάνει μέχρι και 30% κατά βάρος. Οι νανοσωλήνες διαθέτουν διαμέτρους μεταξύ 2 και 20 nm και τείνουν να έχουν μικρό μήκος (50μm ή λιγότερο), καταταγμένοι σε τυχαία μεγέθη και κατευθύνσεις, ο τυπικός ρυθμός που κατατίθενται είναι περίπου 1mm/min. Πρέπει να επισημανθεί, ότι η προσθήκη μιας μικρής ποσότητας μεταβατικής σκόνης μετάλλων, όπως το κοβάλτιο, το νικέλιο ή το σίδηρο, ευνοεί την ανάπτυξη νανοσωλήνων μονού τοιχώματος. Το μέταλλο χρησιμεύει ως καταλύτης, προλαμβάνοντας τις αναπτυσσόμενες σωληνοειδείς δομές. Η παρουσία καταλύτη επίσης επιτρέπει τη μείωση της θερμοκρασίας. Χωρίς αυτή την ψύξη, το τόξο είναι πολύ θερμό και οι νανοσωλήνες συναυξάνονται και προκαλείται γρήγορα διαταραχή. Για να ελαχιστοποιηθεί αυτό το φαινόμενο χρησιμοποιείται κάθοδος που ψύχεται από νερό (water-cooled cathode) (Collins and Avouris, 2000 στο Mamalis et al., 2004).

2.3.2 Μέθοδος φωτοαποδόμησης

Οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος μπορούν να παραχθούν αποτελεσματικά μέσω της φωτοαποδόμησης μιας ράβδου γραφίτη, σύμφωνα με τους Thess et al. (Thess et al., 1996 στο Mamalis et al., 2004). Αυτοί οι ομοιόμορφοι σωλήνες διαθέτουν την εξαιρετική τάση να διαμορφώνουν ευθυγραμμισμένες δεσμίδες (bundles) σε σχέση με αυτά που παρασκευάζονται με εξάτμιση τόξου (arc-evaporation). Το

1996, η ίδια ομάδα παρήγαγε αυτό που θεωρήθηκε ως ένα από τα καλύτερα υλικά δημιουργημένα από μονού τοιχώματος νανοσωλήνες. Αποτελείται από νανοσωλήνες, κυρίως τύπου armchair (πάνω από το 70% του όγκου του υλικού) ομαδοποιημένα σε κρυσταλλικά σχοινιά (crystalline ropes) μεταλλικού χαρακτήρα (metallic character) (Thess et al., 1996 στο Mamalis et al., 2004). Αυτοί οι διαταγμένοι νανοσωλήνες παρασκευάστηκαν μέσω εξάτμισης με laser (laser vaporization) ενός στόχου άνθρακα σε κλίβανο στους 1100-1200 °C, σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία από αυτή που νωρίτερα θεωρούταν ότι χρειαζόταν για την παρασκευή νανοσωλήνων. Ένας καταλύτης κοβαλτίου-νικελίου συμβάλλει στην ανάπτυξη νανοσωλήνων, πιθανόν επειδή προλαμβάνει τα άκρα από το να ενωθούν κατά τη διάρκεια της σύνθεσης. Με τη χρήση δύο παλμών λέιζερ, οι συνθήκες ανάπτυξης μπορούν να διατηρηθούν σε μεγαλύτερο όγκο και για μεγαλύτερη διάρκεια. Οι συνθήκες αυτές παρέχουν περισσότερο ομοιόμορφη εξάτμιση και καλύτερο έλεγχο των συνθηκών ανάπτυξης. Οι διάμετροι των νανοσωλήνων ελέγχονται μεταβάλλοντας την θερμοκρασία αντίδρασης. Η ροή αργού αερίου ή αζώτου αερίου συμπαρασύρει τους νανοσωλήνες από τον κλίβανο σε ένα συλλέκτη από χαλκό που ψύχεται με νερό τοποθετημένο ακριβώς έξω από τον κλίβανο. Το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι απαιτεί δαπανηρά λέιζερ (Mamalis et al., 2004).

2.3.3 Χημική εναπόθεση ατμών

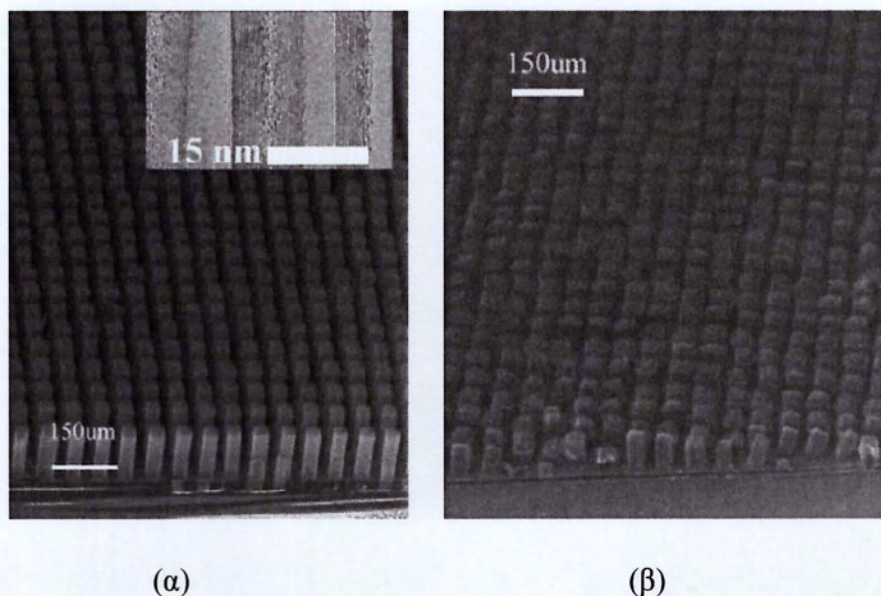
Παρά την πρόοδο που περιγράφεται των συνθετικών τεχνικών για τους νανοσωλήνες, παραμένουν ακόμα δύο κύρια προβλήματα σχετικά με τη σύνθεσή τους, τα οποία είναι, η μεγάλης κλίμακας και διατεταγμένη σύνθεση. Όμως, το 1996 μία καινούρια μέθοδος, αυτή της χημικής εναπόθεσης ατμών αναδείχθηκε ως αποτελεσματική για τη σύνθεση νανοσωλήνων. Εκείνη τη χρονιά, μια ομάδα από την επιστημονική κοινότητα της Κίνας χρησιμοποίησε τη μέθοδο αυτή προκειμένου να παράγει μία λεπτή ταινία νανοσωλήνων των 50 μm, οι οποίοι νανοσωλήνες ήταν ιδιαίτερα ευθυγραμμισμένοι κάθετα στην επιφάνεια (1996, Li et al. στο Mamalis et al., 2004). Η μέθοδος αυτή είναι ικανή να ελέγχει την κατεύθυνση της ανάπτυξης σε ένα υπόστρωμα και να υλοποιεί τη σύνθεση μεγάλης ποσότητας νανοσωλήνων. Κατά τη διαδικασία αυτή ένα μίγμα αερίων υδρογονανθράκων, ασετυλίνης, μεθανίου ή αιθυλενίου, αζώτου εισάγονται στον

θάλαμο αντίδρασης. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, οι νανοσωλήνες διαμορφώνονται στο υπόστρωμα (substrate) από την αποσύνθεση του υδρογονάνθρακα υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και η θερμοκρασία να είναι στους 700-900 °C (2000 Xie et al. στο Mamalis et al., 2004). Η διαδικασία αυτή έχει 2 βασικά πλεονεκτήματα, αρχικά ότι οι νανοσωλήνες παρασκευάζονται σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία, αν και έχει τη συνέπεια της χαμηλότερης ποιότητας και τέλος ότι ο καταλύτης μπορεί να τοποθετηθεί σε ένα υπόστρωμα, το οποίο επιτρέπει τον σχηματισμό καινούριων δομών.

Παρακάτω ακολουθεί μια αναλυτική παράθεση στοιχείων για το υπόστρωμα, διότι η προετοιμασία του και η χρήση του καταλύτη χρειάζονται ιδιαίτερη προσοχή, διότι είναι οι παράγοντες που καθορίζουν τη δομή των νανοσωλήνων. Το υπόστρωμα είναι συνήθως πυρίτιο, αλλά επίσης χρησιμοποιούνται και το γυαλί και το αλουμίνιο. Οι καταλύτες είναι μεταλλικά νανοσωματίδια όπως σίδηρο, κοβάλτιο και νικέλιο, τα οποία μπορούν να τοποθετηθούν σε υποστρώματα πυριτίου είτε από διάλυμα, είτε από εξάτμιση μέσω δέσμης ηλεκτρονίων (electron beam evaporation) είτε από φυσική επιμετάλλωση (by physical sputtering).

Η διάμετρος του νανοσωλήνα εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη. Επομένως η τεχνική εναπόθεσης του καταλύτη, κυρίως η δυνατότητα να μπορεί να ελέγχεται το μέγεθος των σωματιδίων, είναι σημαντική για την ανάπτυξη νανosuσκευών.

Το πορώδες πυρίτιο αποτελεί ιδανικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη αυτό προσανατολισμένων νανοσωλήνων σε μεγάλες επιφάνειες. Έχει αποδειχθεί ότι οι νανοσωλήνες αναπτύσσονται σε υψηλότερη αναλογία (μήκος ανά λεπτό) και είναι καλύτερα ευθυγραμμισμένα σε σχέση με αυτούς που αναπτύσσονται σε συνήθες πυρίτιο, όπως φαίνεται και στην Εικ. 2.5 (Fan et al., 2001 στο Mamalis et al., 2004). Οι νανοσωλήνες μεγαλώνουν παράλληλα μεταξύ τους και κάθετα στην επιφάνεια του υποστρώματος, λόγω της αλληλεπίδρασης του καταλύτη με την επιφάνεια και τις δυνάμεις van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ των σωλήνων. Η κατεύθυνση της ανάπτυξης των σωλήνων καθορίζεται από τους πόρους λόγω their template effect. Οι πόροι του υποστρώματος χρειάζεται να είναι ευθυγραμμισμένοι και αρκετά μικροί προκειμένου οι νανοσωλήνες να αναπτυχθούν με οργανωμένο τρόπο (Mamalis et al., 2004).



Εικ. 2.5. Συστοιχίες νανοσωλήνων άνθρακα που αναπτύσσονται σε διαμορφωμένο πυρίτιο, το οποίο διαμορφώνει τακτοποιημένα τεμάχια. (α) σε υπόστρωμα πορώδους πυριτίου τύπου n+, (β) απλό πυρίτιο τύπου p. (Mamalis et al., 2004)

Συνεχίζοντας, δύο νέες μέθοδοι έχουν εμφανιστεί για την προετοιμασία των υποστρωμάτων με ευθυγραμμισμένους πόρους όπου έχουν ενσωματωθεί σωματίδια καταλύτη. Η πρώτη είναι η *sol-gel* μέθοδος, η οποία χρησιμοποιεί ξηρή ζελατίνη πυριτίου η οποία έχει υποβληθεί σε διάφορες χημικές διαδικασίες, ώστε να καλλιεργήσει ιδιαίτερα ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες. Όσον αφορά τον όρο *sol-gel* χρησιμοποιείται μέσα στο κείμενο καθώς όπως διαπιστώσαμε είναι αρκετά δόκιμος και συναντάται στην ελληνική βιβλιογραφία αυτούσιος. Η διαδικασία της *sol-gel* σύνθεσης περιγράφεται σε κάποιο επόμενο κεφάλαιο όπου περιγράφονται και διάφορες άλλες διαδικασίες παραγωγής νανοσωματιδίων. Το υπόστρωμα μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί ύστερα από τη εναπόθεση νέων σωματιδίων καταλύτη στην επιφάνεια. Το μήκος της σειράς των νανοσωλήνων αυξάνεται με τη διάρκεια ανάπτυξής τους και φτάνει τα περίπου 2 mm ύστερα από 48 ώρες ανάπτυξης (Xie et al. 2000 στο Mamalis et al., 2004). Η δεύτερη μέθοδος για τη δημιουργία πορώδους πυριτίου είναι η ηλεκτροχημική χάραξη (electrochemical etching) του πυριτίου τύπου n+ με προσμίξεις φωσφόρου (Εικ 16). Μια λεπτή νανοπορώδης στρώση, με διάμετρο πόρων 3 nm, δημιουργείται στο πάνω μέρος μιας μακροπορώδους στρώσης. Ύστερα από την εξάτμιση σιδήρου μέσω δέσμης ηλεκτρονίων ώστε να δημιουργηθούν τα νανοσημεία του

καταλύτη, αυτό το ανοδιωμένο πυρίτιο χρησιμοποιείται για να συνθέσει πολύ καλά ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες αναπτυσσόμενοι κάθετα στην επιφάνεια. Ύστερα από την απομάκρυνση των αναπτυγμένων νανοσωλήνων, ο καταλύτης παραμένει στο υπόστρωμα, το οποίο διευκολύνει στην επαναχρησιμοποίηση του υποστρώματος (Fan et al., 2001 στο Mamalis et al., 2004).

Τα εξαγωνικής δομής πυνής διατάξεως nanochannel alumina templates with a Co-Ni καταλύτη είναι ένα εναλλακτικό υπόστρωμα, όπου μπορούν να αναπτυχθούν ελεύθερης ισορροπίας σειρές νανοσωλήνων (2001, Zhang et al. στο Mamalis et al., 2004). Όπως το πυρίτιο, η αλουμίνα είναι ανοδιωμένη και έτσι εναποτίθεται κοβάλτιο πάνω στην αλουμίνα ως καταλύτης. Ένα βασικό πλεονέκτημα της template method είναι ότι οι νανοσωλήνες μπορούν να ελεγχθούν ως προς τη διάμετρο τους και να καθοριστούν επακριβώς.

Στις μεθόδους που περιγράφηκαν παραπάνω, οι μεταλλικοί καταλύτες εναποτίθενται ή ενσωματώνονται στο υπόστρωμα πριν η εναπόθεση του άνθρακα ξεκινήσει. Μια νέα μέθοδος είναι να χρησιμοποιείται η αέρια φάση για την εισαγωγή του καταλύτη, όπου και ο καταλύτης και το αέριο υδρογονανθράκων καταλήγουν στον κλίβανο ακολουθούμεθα από την καταλυτική αντίδραση στην αέρια φάση. Η τελευταία μέθοδος είναι κατάλληλη για μεγάλης κλίμακας συνθέσεις, λόγω του ότι οι νανοσωλήνες είναι απαλλαγμένοι από την υποστήριξη κάποιου καταλύτη και η αντίδραση μπορεί να λειτουργεί συνεχόμενα.

Έχει αναπτυχθεί μια μέθοδος υψηλής πίεσεως αντίδρασης μονοξειδίου του άνθρακα (CO), κατά την οποία αέριο μονοξειδίου του άνθρακα αντιδρά με iron pentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) για να σχηματιστούν νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (Thess et al., 1996 στο Mamalis et al., 2004). Οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος συντίθενται επίσης και από την ανάμειξη βενζολίου και σιδηροκενίου ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) σε μια ροή αέριου υδρογόνου (2001, Tang et al. στο Mamalis et al., 2004). Και στις δύο μεθόδους, τα νανοσωματίδια του καταλύτη διαμορφώνονται μέσω θερμικής διάσπασης οργανομεταλλικών ενώσεων, όπως το iron pentacarbonyl και σιδηροκένιο.

Η μέθοδος αντίστροφου μικκύλιου (the reverse micelle method) φαίνεται να υπόσχεται πολλά. Περιέχει νανοσωματίδια καταλύτη (Mo και Co) και σχετικά ομοιογενή κατανομή του μεγέθους σε ένα διάλυμα. Η παρουσία τασιενεργού

(surfactant) κάνει τα νανοσωματίδια διαλυτά σε έναν οργανικό διαλύτη, όπως είναι το τολουόλιο και το βενζόλιο. Το κολλοειδές διάλυμα ψεκάζεται μέσα σε κλίβανο σε θερμοκρασία 1200 °C. Αυτό εξατμίζεται ταυτόχρονα με την έγχυση και πραγματοποιείται μια αντίδραση από την οποία διαμορφώνεται ένα προϊόν από άνθρακα. Οι ατμοί του τολουολίου και τα μεταλλικά νανοσωματίδια δρουν ως πηγή άνθρακα και καταλύτης αντίστοιχα. Το προϊόν άνθρακα απομακρύνεται από τη θερμή ζώνη του κλίβανου με τη βοήθεια ενός ρεύματος αέρα (υδρογόνο) και συλλέγεται από το κάτω μέρος του θαλάμου (Ago et al., 2001 στο Mamalis et al., 2004).

Οι θερμοκρασίες όμως οι οποίες απαιτούνται για όλες αυτές τις μεθόδους είναι πολύ υψηλές και τις καθιστούν ακατάλληλες για εφαρμογή όσον αφορά την κατασκευή ηλεκτρονικών συσκευών. Ο λόγος είναι ότι οι περισσότερες ηλεκτρικές συνδέσεις είναι φτιαγμένες από αλουμίνιο με σημείο τήξης 700 °C. Επομένως προτείνονται μέθοδοι σύνθεσης χαμηλής θερμοκρασίας όπως χημική εναπόθεση ατμών υποβοηθούμενη από πλάσμα μέσω θερμού καλωδίου (Ren et al., 1998 στο Mamalis et al., 2004). Το πλάσμα δημιουργείται από ένα ηλεκτρικό πεδίο και παράγεται θερμότητα από ένα πηνίο πυρακτώσεων από βολφράμιο (tungsten filament coil). Ο ρυθμός ανάπτυξης των νανοσωλήνων είναι μερικές φορές μεγαλύτερος από την κλασσική διαδικασία χημικής εναπόθεσης ατμών (περίπου 120 μm/ώρα). Το 1998 οι Ren et al. κατάφεραν να δημιουργήσουν καλά ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες άνθρακα σε γυαλί επιστρωμένο με νικέλιο κάτω από θερμοκρασία των 660 °C χρησιμοποιώντας αυτή τη μέθοδο και ένα μίγμα αερίων αμμωνίας και ασετυλίνης (Ren et al., 1998 στο Mamalis et al., 2004).

Πρόσφατα, αναπτύχθηκε μια νέα μέθοδος η οποία απαιτεί ακόμα μικρότερες θερμοκρασίες (κάτω των 520 °C). Στην διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται πλάσμα μικροκυμάτων (microwave plasma) (2001, Wang et al. στο Mamalis et al., 2004). Λόγω της μη ισοροπημένης κατάστασης μεταξύ των ηλεκτρονίων και άλλων βαρειών σωματιδίων μέσα στο πλάσμα, η θερμοκρασία για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να μειωθεί σημαντικά. Οι χαμηλές θερμοκρασίες είναι το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής, πέρα όμως από αυτό χρειάζεται να πραγματοποιηθούν κάποιες βελτιώσεις ώστε να είναι δυνατή η δημιουργία καλύτερων ελεγχόμενων δομών νανοσωλήνων (Mamalis et al., 2004).

2.4 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ

Οι τρεις διαφορετικές μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων υφίστανται κάποιων σημαντικών περιορισμών. Όλα τα μίγματα των νανοσωλήνων και νανοσωματιδίων είναι κολλημένα μεταξύ τους σε μεγάλα τεμάχια. Οι νανοσωλήνες διαθέτουν ευρύ φάσμα μηκών, αρκετά ελαττώματα. Επομένως, ο βασικός προβληματισμός είναι ο τρόπος που θα διαχωριστούν από την αιθάλη που δεν χρειάζεται και ο τρόπος επεξεργασία τους. Διάφορες τεχνικές έχουν αναπτυχθεί για την καθαρισμό (purification) των νανοσωλήνων (δηλ. την απομάκρυνση ξένων προσμίξεων) και επίσης για τον περιορισμό των ατελειών τους. Το υλικό μπορεί να επεξεργασθεί σε ένα λουτρό υπερήχων ώστε να απελευθερωθούν οι σωλήνες από τα σωματίδια που είναι κολλημένα μαζί (Ebbesen and Ajayan, 1992 στο Mamalis et al., 2004).

Οι μεγαλύτερες προσμείξεις μπορούν εύκολα να αφαιρεθούν λόγω του σχετικού μεγάλου βάρους τους, για παράδειγμα με τη διασπορά της σκόνης σε έναν διαλύτη και με επακόλουθη φυγοκέντρωση. Τα μικρότερα σωματίδια είναι πιο δύσκολο να εξαλειφθούν. Μια δυνατότητα για τους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων είναι η εκτέλεση μιας οξειδωτικής θεραπείας, είτε θερμαίνοντας την σκόνη στον αέρα στους 650 °C είτε με μια επεξεργασία σε υγρή φάση σε όξινο περιβάλλον. Για τους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος υπάρχουν κάποιες σπάνιες τεχνικές ώστε να εξαλειφθούν τα σωματίδια καταλύτη και ο άμορφος άνθρακας που περιέχουν επαναρροή της πρώτης ύλης σε οξύ ακολουθούμενο από φυγοκέντρωση είτε διήθηση (φιλτράρισμα) διασταυρούμενης ροής (cross-flow filtration).

Μια άλλη δυνατότητα για καθαρισμό είναι η χρήση φυσικών μεθόδων οι οποίες δεν καταστρέφουν τους νανοσωλήνες, αλλά διαχωρίζουν τα αντικείμενα ως συνάρτηση του μεγέθους τους. Για τους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, μια μέθοδος καθαρισμού που χρησιμοποιεί τις ιδιότητες των κολλοειδών αιωρημάτων που έχουν αναπτυχθεί. Τα μικρότερα αντικείμενα παραμένουν διάσπαρτα ενώ μεγαλύτερα σωματίδια σχηματίζουν αδρανή υλικά τα οποία εναποτίθενται ως ίζημα ύστερα από μερικές ώρες. Μια άλλη μέθοδος, η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους, χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς για τον καθαρισμό και την επιλογή μεγέθους των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων. Επίσης έχουν αναφερθεί διαδικασίες καθαρισμού για τους

νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος δίχως καμία όξινη επεξεργασία και περιλαμβάνουν μικροδιήθηση ή χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους (Bonard et al., 2001 στο Mamalis et al., 2004).

Μια μέθοδος για να αφαιρεθούν τυχόν ατέλειες στους νανοσωλήνες άνθρακα είναι by annealing σε υψηλές θερμοκρασίες, μέχρι και 3000 K. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, προσμίξεις και ατέλειες αφαιρούνται από τους νανοσωλήνες (Mamalis et al., 2004).

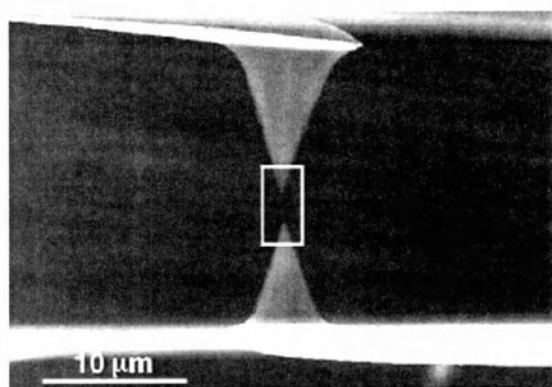
Στη συνέχεια, παρόλο που οι νανοσωλήνες διαθέτουν ιδανικά χαρακτηριστικά όσο βρίσκονται μέσα σε περιβάλλον κενού δείγματα σε πιο συνηθισμένες συνθήκες, όπου είναι εκτεθειμένα στον αέρα ή σε υδρατμούς, έχουν και διαφορετικές ιδιότητες. Οι νανοσωλήνες φαίνονται να είναι ευαίσθητοι σε προσμίξεις όπως το οξυγόνο που έρχεται σε επαφή με αυτούς. Επηρεάζονται σοβαρά οι ηλεκτρικές ιδιότητες, το οποίο είναι μεγάλο πρόβλημα για συσκευές από νανοσωλήνες. Να σημειωθεί ότι οι νανοσωλήνες παραμένουν σταθεροί, διατηρώντας το σχήμα τους, μέχρι και τους 2800 °C σε συνθήκες κενού και μέχρι τους 750 °C στον αέρα (Mamalis et al., 2004).

2.5 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ

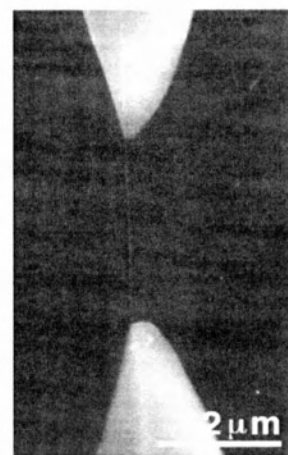
Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων, προκειμένου να υπολογισθούν, λόγω των πολύ μικρών διαστάσεών τους χρησιμοποιήθηκαν νέες μέθοδοι. Το μέτρο ελαστικότητας του Young εκτιμήθηκε υπολογίζοντας τις θερμικές δονήσεις των νανοσωλήνων. Υπολογίσθηκε μία αρκετά υψηλή μέση τιμή των 1,8 TPa (Treacy et al. 1996 στο Mamalis et al., 2004). Οι Wong et al. (Wong et al. 1997 στο Mamalis et al., 2004) χρησιμοποίησαν ένα μικροσκόπιο σάρωσης δυνάμεων για να κάμψουν νανοσωλήνες οι οποίοι ήταν μηχανικά πακτωμένοι σε ένα άκρο. Μετρώντας τις δονήσεις των νανοσωλήνων σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, οι Poncharal et al. (Poncharal et al, 1999 στο Mamalis et al., 2004) υπολόγισαν μια τιμή κάτω του 1 TPa. Αυτό ισχύει και για τους νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων αλλά και μονού τοιχώματος διότι το μέτρο ελαστικότητας καθορίζεται κυρίως από τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα εντός των μεμονωμένων στρώσεων. Οι Salvétat et al. (Salvetat et al., 1999 στο Mamalis et al., 2004) κατέληξαν στο ότι οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων που έχουν παρασκευασθεί μέσω της μεθόδου ηλεκτρικής εκκένωσης

τόξου (arc discharge) χαρακτηρίζονται από τιμή μέτρου ελαστικότητας περίπου ίση με 1 TPa, ενώ αυτοί που παρασκευάστηκαν μέσω της καταλυτικής διάσπασης υδρογονανθράκων είχαν μέτρο ελαστικότητας που ήταν μικρότερο κατά ένα έως δύο τάξεις μεγέθους. Οι νανοσωλήνες τοποθετήθηκαν σε νανοπόρους και χρησιμοποιήθηκε ένα μικροσκόπιο ατομικής δύναμης ώστε να τα λυγίσει στη μέση. Τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν ότι μόνο οι πολύ τακτοποιημένοι και καλά graphitised νανοσωλήνες παρουσιάζουν ακαμψία που να συγκρίνεται με αυτή του γραφίτη, ενώ αυτοί που παρασκευάστηκαν μέσω καταλυτικής διάσπασης είναι ασθενέστερα λόγω ελαττωμάτων (Salvetat et al., 1999 στο Mamalis et al., 2004).

Στη συνέχεια, περαιτέρω γνώσεις πάνω στις μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων και συγκεκριμένα για την εφελκυστική τους αντοχή παρατίθενται με τη βοήθεια του μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy-AFM) όπως αναφέρεται και στο (Yu et al., 2000 στο Mamalis et al., 2004). Οι άκρες ενός νανοσωλήνα πολλαπλών τοιχωμάτων συνδέθηκαν με ένα ζευγάρι «μύτες» άκρων του μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων και τεντώθηκαν μέχρι να σπάσει (Εικ. 2.6 (α),(β)) (Mamalis et al., 2004). Οι άκρες των νανοσωλήνων συνδέονται με τις άκρες του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης AFM μέσω εναπόθεσης με χρήση δέσμης ηλεκτρονίων (electron beam deposition) από ανθρακώδες υλικό. Τελικά, εξασφαλίστηκαν τιμές εφελκυστικής αντοχής από 11 έως και 63 GPa ενώ συγκριτικά κράματα χάλυβα υψηλής αντοχής σπάνε στα 2 GPa. Το μέτρο ελαστικότητας κυμαίνεται από 270 έως 950 GPa (Yu et al., 2000 στο Mamalis et al., 2004). Κατά τη διαδικασία αυτή, τα άκρα του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης έρχονται σε επαφή μόνο με το εξωτερικό του νανοσωλήνα και επομένως τα εξωτερικά στρώματα μεταφέρουν το μεγαλύτερο φορτίο. Ο εξωτερικός σωλήνας ρηγματώνεται στο όριο του εφελκυσμού και ολισθαίνει σε σχέση με τους εσωτερικούς σωλήνες (“sword-in-sheath failure”). Υφίστανται κάποιες σχετικά ασθενείς δυνάμεις αλληλεπίδρασης van der Waals μεταξύ των στρώσεων και η διατμητική αντοχή μεταξύ των στρώσεων είναι μικρή. Η ιδιότητα αυτή παρουσιάζει ενδιαφέρον σε εφαρμογές όπως τα νανο-ρουλεμάν (nanobearings).



(α)



(β)

Εικ. 2.6. (α), (β) Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) από νανοσωλήνα πολλαπλών τοιχωμάτων κρατημένος από τις άκρες μεταξύ δύο ακίδων μικροσκοπίων ατομικής δύναμης ώστε να μετρηθεί η εφελκυστική αντοχή (Mamalis et al., 2004).

Οι νανοσωλήνες υπό συνθήκες θλίψης έχουν να επιδείξουν αξιοσημείωτες ιδιότητες. Κάμπτονται υπό πολύ μεγάλες γωνίες προτού αρχίσουν να παρουσιάζουν πτυχώσεις και να διπλώνουν και τελικά αναπτύσσονται συστροφές. Σημειώνεται ότι όλες οι παραμορφώσεις των νανοσωλήνων άνθρακα είναι ελαστικές, οι οποίες εξαφανίζονται εξολοκλήρου όταν αφαιρεθεί το φορτίο (Yu et al., 2000 στο Mamalis et al., 2004).

Η πυκνότητα των ομαδοποιημένων νανοσωλήνων είναι $1,33-1,40 \text{ g/cm}^3$. Η τιμή αυτή θεωρείται αρκετά χαμηλή, συγκρινόμενη με το αλουμίνιο που διαθέτει πυκνότητα $2,7 \text{ g/cm}^3$ (Collins et al., 2000 στο Mamalis et al., 2004).

2.6 ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ

Συνεχίζοντας, με τις ηλεκτρικές ιδιότητες, οι νανοσωλήνες άνθρακα σε μορφή γραφίτη (graphite carbon nanotubes) αναδεικνύονται ως ιδιαίτερα ενδιαφέροντα αγωγικά υλικά. Λόγω του ότι τα κύματα ηλεκτρονίων (electron waves) μπορεί να ενισχυθούν είτε να ακυρώσουν το ένα το άλλο, η διάδοση ηλεκτρονίου στην περιφέρεια ενός νανοσωλήνα μπορεί να εξουδετερωθεί ολοκληρωτικά μόνο από την ίδια. Επομένως, μόνο ηλεκτρόνια με το κατάλληλο μήκος κύματος

παραμένουν. Από όλα τα πιθανά μήκη κύματος ή τις κβαντικές καταστάσεις, διαθέσιμα σε ένα επίπεδο φύλλο γραφίτη, μόνο ένα μικρό υποσύνολο επιτρέπεται όταν το φύλλο αυτό διπλώνεται σε νανοσωλήνα. Το υποσύνολο αυτό εξαρτάται από την περιφέρεια του νανοσωλήνα, όπως και από την χειρομορφία (τη διάταξη ατόμων στο χώρο) του νανοσωλήνα (Mamalis et al., 2004).

Σε ένα φύλλο γραφίτη, μια συγκεκριμένη κατάσταση ηλεκτρονίου (electron state), ορισμένο ως το σημείο Fermi (αφορά μια χειρομορφία ηλεκτρονίων και τη διάμετρο των νανοσωλήνων-wikipedia) προσδίδει στον γραφίτη σχεδόν όλη την αγωγιμότητά του, κανένα από τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε άλλες καταστάσεις δεν μπορούν να μετακινηθούν- (none of the other electrons in other states are free to move about). Όλοι οι νανοσωλήνες τύπου armchair και ένας από τους τρεις τύπου zig zag και chiral συνδυάζουν τη σωστή διάμετρο και τον βαθμό στρέψης ώστε να περιλαμβάνουν το ειδικό αυτό σημείο Fermi στο υποσύνολό των επιτρεπτών καταστάσεων. Οι νανοσωλήνες αυτοί αποτελούν πράγματι αγωγίμα μεταλλικά νανοκαλώδια (nanowires). Τα υπόλοιπα δύο τρίτα των νανοσωλήνων είναι ημιαγωγοί. Για παράδειγμα, εάν το ζευγάρι ακεραίων που έχει προαναφερθεί, έστω (n, m) , είναι τριπλάσιο ενός ακεραίου, ο νανοσωλήνας άνθρακα έχει ένα εξαιρετικά μικρό ενεργειακό χάσμα (energy gap) και σε θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζει μεταλλική συμπεριφορά. Για $n=m$, οι νανοσωλήνες είναι μεταλλικοί ενώ για άλλες τιμές των n και m , οι νανοσωλήνες συμπεριφέρονται ως ημιαγωγοί με ενεργειακό χάσμα (band gap) (Wildöer et al., 1998 στο Mamalis et al., 2004), υποδεικνύοντας ότι, όπως το πυρίτιο, δεν επιτρέπουν στο ρεύμα να περάσει εύκολα δίχως μια πρόσθετη ποσότητα ενέργειας (Mamalis et al., 2004).

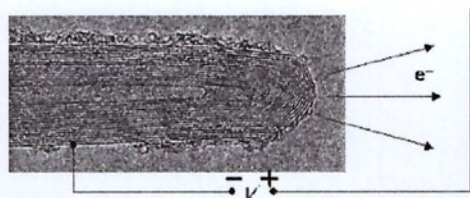
Οι νανοσωλήνες άνθρακα ανάλογα με την περιφέρεια που διαθέτουν χαρακτηρίζονται και από τις αντίστοιχες καταστάσεις σθένους και αγωγιμότητας (valences and conducting states). Οι νανοσωλήνες πολύ μικρής διαμέτρου έχουν πολύ λίγες ενεργειακές καταστάσεις που απέχουν πολύ μεταξύ τους ενεργειακά. Για νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος αναμένονται ενεργειακά χάσματα από 0,4-1 eV, ενώ αντιστοιχούν σε διαμέτρους μεταξύ 0,6 έως 1,6 nm. Όσο οι διάμετροι αυξάνονται, τόσο όλο και περισσότερες καταστάσεις επιτρέπονται και το άνοιγμα μεταξύ τους μειώνεται. Με αυτόν τον τρόπο, νανοσωλήνες διάφορων διαμέτρων μπορούν να διαθέτουν ενεργειακά χάσματα τόσο χαμηλά που να

τείνουν στο μηδέν (όπως τα μέταλλα), τόσο υψηλά όσο αυτό του πυριτίου και σχεδόν όλα τα ενδιάμεσα (Bonard et al., 2001 στο Mamalis et al., 2004). Κανένα άλλο υλικό δεν μπορεί να ρυθμιστεί τόσο εύκολα. Λόγω της γεωμετρίας των νανοσωλήνων, παρουσιάζουν ευαισθησίες σε ελαττώματα και διάφορες προσμίξεις. Η ευαισθησία αυτή προσδίδει κάποιες ασυνήθιστες ιδιότητες. Για δύο μεταλλικούς νανοσωλήνες άνθρακα, ανάλογα με την ελίκωση (helicity), μια σύνδεση μπορεί να διακόψει το ρεύμα λόγω της αναντιστοιχίας-ασυμφωνίας της συμμετρίας της συνάρτησης κύματος των ηλεκτρονίων (Yao et al., 1999 στο Mamalis et al., 2004)

Οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων μπορούν να επιδείξουν μια πιο σύνθετη συμπεριφορά, λόγω του ότι κάθε στρώμα του νανοσωλήνα διαθέτει διαφορετική γεωμετρία. Με την ικανότητα να προσαρμόζεται η σύνθεσή τους, μπορούν να παραχθούν νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων οι οποίοι αυτό-μονώνονται ή έχουν την ικανότητα να φέρουν πολλαπλά σήματα ταυτόχρονα, όπως είναι τα νανοσκοπικά ομοαξονικά καλώδια. Ωστόσο, η κατανόηση και ο έλεγχος της ανάπτυξης του νανοσωλήνα υπολείπεται κατά πολύ των στόχων αυτών.

Παρακάτω γίνεται σύγκριση των μεταλλικών νανοσωλήνων με τον χαλκό για να τονιστεί ή εξαιρετική ικανότητα των νανοσωλήνων ως αγωγικά υλικά. Ένα δεμμάτι (bundle) νανοσωλήνων μπορεί να άγουν μέχρι $1 \text{ δις } A / \text{cm}^2$, ενώ τα συνήθη χάλκινα καλώδια φτάνουν σε κορεσμό σε περίπου $1 \text{ εκατ } A / \text{cm}^2$ (Yakobson and Smalley, 1997 στο Mamalis et al., 2004). Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος φαίνεται να είναι αρκετά ευαίσθητες σε ένα χημικό περιβάλλον (Collins et al., 2000 στο Mamalis et al., 2004). Η έκθεσή τους στον αέρα ή στο οξυγόνο επηρεάζουν κατά πολύ την αντίσταση των νανοσωλήνων (resistance) και άλλες ηλεκτρονικές ιδιότητες. Επομένως, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες ενός νανοσωλήνα δεν προσδιορίζονται μόνο από τη διάμετρο και τη χειρομορφία (chirality) του, αλλά και από την ιστορία του έκθεσης σε αέρια.

Μια άλλη ενδιαφέρουσα ηλεκτρονική ιδιότητα των νανοσωλήνων σε εκπομπή πεδίου (field emission). Εκπέμπουν ηλεκτρόνια από τις άκρες τους όταν τοποθετούνται σε ένα ηλεκτρικό πεδίο (βλ. Εικ. 2.7 και Rinzler et al., 1995 στο Mamalis et al., 2004).



Εικ. 2.7. Σχηματικό διάγραμμα of field emission ενός νανοσωλήνα (Mamalis et al., 2004).

Λόγω του ότι οι νανοσωλήνες είναι τόσο αιχμηροί εκπέμπουν ηλεκτρόνια σε χαμηλότερες τάσεις από ότι τα ηλεκτρόδια που είναι κατασκευασμένα από άλλα υλικά και ακόμα, οι δυνατοί δεσμοί του άνθρακα επιτρέπουν τους νανοσωλήνες να χρησιμοποιούνται για μεγαλύτερες περιόδους χωρίς κάποια ζημιά (Mamalis et al., 2004).

2.7 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι νανοσωλήνες επιδεικνύουν τέλος και εντυπωσιακές θερμικές ιδιότητες. Παραμένουν σταθεροί στο κενό μέχρι και τους 2800 °C ενώ στον αέρα μέχρι και τους 750 °C. Η μετάδοση της θερμότητας αναμένεται να είναι υψηλή έως 6000 W/mK σε θερμοκρασία δωματίου. Η ικανότητα αυτή μπορεί να συγκριθεί με το σχεδόν καθαρό διαμάντι, το οποίο αποτελεί έναν πολύ αποτελεσματικό αγωγό της θερμότητας που μεταδίδει 3320 W/mK (Collins and Aouris, 2000 στο Mamalis et al., 2004).

2.8 ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ

Το γεγονός ότι οι νανοσωλήνες μπορούν να είναι καλοί αγωγοί, επίσης ημιαγωγοί αλλά ακόμα και μονωτές, τους καθιστά χρήσιμους για μικροσκοπικές ηλεκτρονικές συσκευές, όπως τα κυκλώματα που αποτελούνται από αρκετές κρυσταλλολυχνίες (τρανζίστορ). Η κατασκευή μικροσκοπικών κυκλωμάτων μπορεί να είναι υποσχόμενο για τη βιομηχανία ημιαγωγών. Στόχος της βιομηχανίας κάθε χρόνο είναι η κατασκευή όλο και μικρότερων τσιπ υπολογιστών, αλλά ταυτόχρονα να είναι και όσο πιο φθηνά (Mamalis et al., 2004).

Τα ανθρακονήματα ήδη χρησιμοποιούνται προκειμένου να αυξήσουν την αντοχή σε ένα ευρύ φάσμα υλικών και με τις ξεχωριστές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα σημαίνει ότι θα είναι ίνες πολύ υψηλής αντοχής (the ultimate high

strength fibre), με εφελκυστική αντοχή 20 φορές μεγαλύτερη από αυτή του χάλυβα και ο λόγος αντοχή προς βάρος είναι 100 φορές μεγαλύτερος του αντίστοιχου για τον χάλυβα. Οι νανοσωλήνες ήδη χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση των νανοδομημένων σύνθετων υλικών, στα πολυμερή και στο σκυρόδεμα. Το ότι έχουν μεγαλύτερη αντοχή από το διαμάντι, τα καθιστά ως τα πιο ισχυρά υλικά που γνωρίζουμε. Λόγω της χαμηλής πυκνότητάς τους τα υλικά αυτά είναι ιδιαίτερα χρήσιμα για αυτοκίνητα, αεροπλάνα και διαστημικά οχήματα (Mamalis et al., 2004).

Ενώ μια ρωγμή σε μια κανονική πλάκα θα αναπτυχθεί λόγω των συγκεντρωμένων τάσεων στην άκρη της ρωγμής, ένας θραυσμένος νανοσωλήνας δεν θα επηρεάσει σχεδόν καθόλου τους υπόλοιπους. Η μικροσκοπική ρωγμή μπλοκάρεται και έτσι η αλυσιδωτή αντίδραση της ρηγματωμένης κατάστασης τερματίζεται. Υπάρχει λοιπόν πολύ καλός λόγος να αναμένεται ότι ένα μακροσκοπικό σχοινί πάχους 1in., όπου 10^{14} παράλληλα νανοκαλώδια-νανοσωλήνες είναι δεμένα μαζί, να έχει αντοχή 40 GPa, όσο προβλέπει η θεωρία (Yakobson and Smalley, 1997 στο Mamalis et al., 2004). Η αντοχή αυτή συνδυασμένη με τη χαμηλή πυκνότητα εμφανίζεται να είναι ιδανική για την ανάπτυξη ενός διαστημικού ανελκυστήρα, το οποίο χρησιμοποιεί σχοινί για να φθάσει τις σταθερές τροχιές των δορυφόρων. Έχει υπολογισθεί ότι το καλώδιο κατασκευασμένο από νανοσωλήνες μπορεί να έχει αντοχή ίση με 63 GPa. Αυτό δεν είναι εφικτό με άλλα υλικά γνωστά στην εποχή αυτή.

Η ιδιότητα των νανοσωλήνων να παρουσιάζουν ελαστική παραμόρφωση, ειδικά στην περίπτωση των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος, αποτελεί άλλη μια ενδιαφέρουσα πληροφορία. Με την εφαρμογή της σε αυτοκίνητα, ύστερα από μια κρούση, όλα τα τσακίσματα που προκλήθηκαν απλώνονται και έρχονται στην αρχική τους θέση και έτσι δεν φαίνεται καμία ζημιά. Άλλες λιγότερο φουτουριστικές εφαρμογές είναι μπορεί να περιλαμβάνουν, ελαφριά αλεξίσφαιρα γιλέκα, αντισεισμικά κτήρια και στοιχεία για γέφυρες. Η μεγάλη αντοχή των νανοσωλήνων άνθρακα τους καθιστά υποσχόμενα στοιχεία σε εφαρμογές ενίσχυσης αν και υπάρχουν και κάποια προβλήματα που χρειάζεται να ξεπεραστούν. Αρχικά, οι ιδιότητες των μεμονωμένων νανοσωλήνων χρειάζεται να βελτιστοποιηθούν. Δεύτερον, οι νανοσωλήνες πρέπει να ενσωματωθούν αποτελεσματικά με το υλικό που ενισχύουν, έτσι ώστε να λαμβάνουν τα φορτία

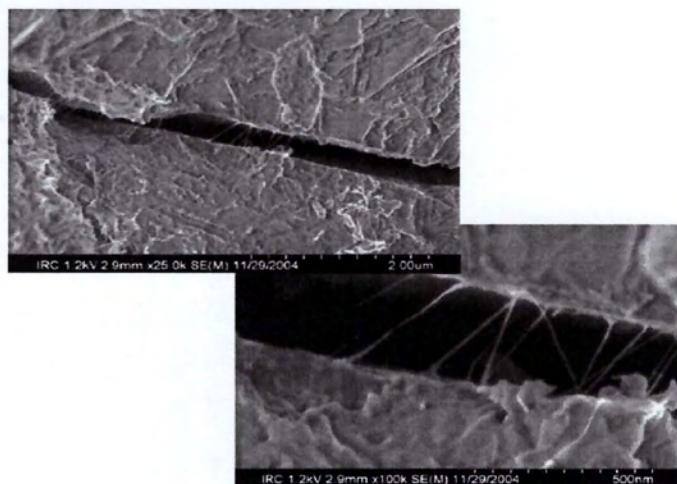
αποτελεσματικά και τρίτον, το φορτίο θα πρέπει να διανεμηθεί ομοιόμορφα εντός του νανοσωλήνα ώστε να εξασφαλιστεί ότι η εξωτερική στρώση δεν θα ολισθήσει λόγω διάτμησης (Mamalis et al., 2004).

Η ενσωμάτωση αγωγίων νανοσωλήνων άνθρακα σε κατασκευαστικά υλικά, όπως το σκυρόδεμα ή κάποια δομικά πλαστικά υλικά, παρέχει δυνατότητες για έλεγχο σε πραγματικό χρόνο της ποιότητας και της ακεραιότητας του υλικού. Ήδη κάποια αυτοκίνητα της General Motors περιέχουν πλαστικά μέρη με νανοσωλήνες. Τέτοια πλαστικά ηλεκτρίζονται μέσω της βαφής τους για μια καλύτερη ποιότητα επιφάνειας (Mamalis et al., 2004).

(Συγκριτικά με τους CNTs, οι αναπτυσσόμενες μέσω ατμών CNFs παρουσιάζουν χαμηλότερο κόστος παραγωγής (περίπου 100 φορές χαμηλότερα από τους SWCNTs) κατάλληλα για μαζική παραγωγή (Torgal and Jalali, 2011)).

Μέχρι και σήμερα, ενώ οι CNTs και CNFs έχουν μελετηθεί αρκετά σε πολυμερή σύνθετα υλικά, η χρήση τους στο τσιμέντο παραμένει περιορισμένη. Κυρίως οι μελέτες έχουν επικεντρωθεί στη σύγκριση μεταξύ των CNTs και CNFs και έχουν δοκιμαστεί σε πάστες τσιμέντου. Μια βασική πρόκληση είναι η σωστή διασπορά των CNTs/ CNFs στην πάστα του τσιμέντου, από τη μία λόγω της υψηλής υδροφοβικότητάς τους και από την άλλη λόγω της ισχυρής αυτό-έλξης.

Η ενσωμάτωση αυτών των νανοσωματιδίων σε σύνθετα υλικά τσιμέντου υπέδειξαν την δυνατότητα γεφύρωσης των ρωγμών στην Εικ. 2.8 και την ενίσχυση της μεταφοράς της τάσης.



FiΕικ. 2.8 Γεφύρωση ρωγμών σε σύνθετα υλικά τσιμέντου με νανοσωλήνες άνθρακα (Sanchez and Sobolev, 2010).

Εκτός αυτών, μία άλλη πρόκληση είναι ο συνδυασμός νανοσωλήνων άνθρακα και συμβατικών υμενίων και ινών βασιζόμενων σε πολυμερή (conventional polymer based fibers and films). Για παράδειγμα, η ενσωμάτωση 10% SWNTs στην πιο ισχυρή τεχνητή ίνα Zylon, έχει ως αποτέλεσμα ένα καινούριο υλικό με 50% μεγαλύτερη αντοχή (Sobolev et al., 2006). Αναμένεται ότι αν διαχωριστούν οι δεσμοί ώστε να ελευθερωθούν οι μεμονωμένοι νανοσωλήνες και παράλληλα με τη βελτιωμένη διασπορά και ευθυγράμμιση τους θα επιτευχθεί πολύ υψηλή απόδοση των σύνθετων ινών ή θα μειωθεί ο όγκος των νανοσωλήνων.

Τέλος, μια πρόσφατη ανακάλυψη που επισημαίνεται από τον A.B.Dalton et al. (Sobolev et al., 2006) αφορά την επιπλέον ανάπτυξη σχετική με τους μονού τοιχώματος νανοσωλήνες SWNT ενισχυμένες ίνες (SWNT-reinforced fibers). Η σύνθετη ίνα που περιλαμβάνει 60% νανοσωλήνες και 40% πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) έφτασε το 1.8 GPa αντοχή. Είναι φανερό πως αυτές οι νέες ίνες υπόσχονται πολλά με τη χρήση τους σε σύνθετα υλικά.

2.9 ΣΥΝΟΨΗ

Συνοπτικά μπορούμε να αναφέρουμε ότι οι νανοσωλήνες αποτελούν μια νέα ενδιαφέρουσα κλάση υλικών που παρουσιάζουν ιδιαίτερες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Η παρασκευή τους απαιτεί γνώσεις και δεξιότητες απ'την επιστήμη και τη φυσική των υλικών. Οι περιοχές εφαρμογής των νανοσωλήνων καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα τεχνολογικών καινοτομιών όπως είναι κάποιες ηλεκτρονικές συσκευές (π.χ τρανζίστορ στην νανοκλίμακα), βιο/χημικοί αισθητήρες, φορείς κατάλυσης, στην αποθήκευση και διαχωρισμό φυσικού αερίου, στη μεταφορά φαρμάκων, τεχνολογίες αυτοθεραπείας (self healing technologies), στη βελτίωση αντοχής υλικών. Για παράδειγμα η πολύ μεγάλη εφελκυστική αντοχή των νανοσωλήνων, καθιστά αυτά τα υλικά ως ιδανικά συστατικά που βελτιώνουν τις μοντέρνες ίνες οι οποίες θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεταξύ άλλων και σε καλώδια μεγάλου ανοίγματος(long span) ή κατασκευές μεγάλου ύψους (high rise structures). Θεωρείται ότι αυτά τα υλικά

είναι επίσης ιδανικά για χρήση στο διαστημικό ανελκυστήρα (space elevator), μία κατασκευή που έχει σχεδιασθεί προκειμένου να μεταφέρονται υλικά από τη γη στο διάστημα.

3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΤΣΙΜΕΝΤΟ -ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ

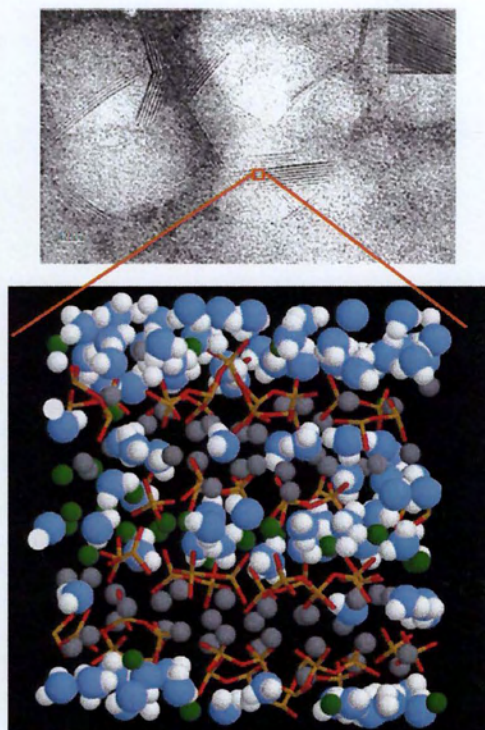
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αναμφισβήτητα, το σκυρόδεμα μεταξύ του χάλυβα και της πλινθοδομής αποτελεί το πλέον χρησιμοποιούμενο κατασκευαστικό υλικό στον πλανήτη του οποίου οι ιδιότητες έχουν μελετηθεί στην μακροκλίμακα χωρίς όμως να έχουν κατανοηθεί πλήρως οι ιδιότητες των τσιμεντοειδών υλικών στην μικροκλίμακα. Το σκυρόδεμα είναι ένα πορώδες υλικό που αποτελείται από τα κενά αέρα μέχρι τους πόρους στην νανοκλίμακα. Είναι ένα νανοδομημένο, πολλαπλών φάσεων (multi phase), σύνθετο υλικό που «γερνά» με την πάροδο του χρόνου. Αποτελείται από μια άμορφη φάση, από κρυστάλλους μεγέθους από την κλίμακα του νανομέτρου έως του μικρομέτρου και δεσμευμένο νερό. Αυτοί οι πόροι στην νανοκλίμακα είναι που ελέγχουν τις ιδιότητες κολλοειδών του ένυδρου πυριτικού ασβεστίου (calcium silicate hydrate-C-S-H colloids), προϊόν της ενυδάτωσης καθώς αποτελεί και την «κόλλα» που συγκρατεί τα συστατικά του σκυροδέματος ενωμένα. Εξερευνώντας και τροποποιώντας αυτούς τους πόρους μπορεί να οδηγήσει σε ένα πιο βελτιωμένο σκυρόδεμα (Sanchez and Sobolev, 2010). Σε αυτό συνέβαλε η γρήγορη ανάπτυξη νέων πειραματικών τεχνικών που κατέστησε δυνατή τη μελέτη των ιδιοτήτων τσιμεντοειδών υλικών στην μικρο/νανο-κλίμακα. Έγιναν μελέτες πάνω στην διαδικασία ενυδάτωσης ή ακόμα και στην αντιδραστικότητα της ιπτάμενης τέφρας χρησιμοποιώντας την νανοτεχνολογία. Είναι σαφές ότι η καλύτερη κατανόηση της δομής και της συμπεριφοράς του σκυροδέματος στην μικρο/νανο-κλίμακα μπορεί να βοηθήσει στην βελτίωση των ιδιοτήτων του σκυροδέματος αλλά και στην αποτροπή ακόμα και φθορών που συνέβαιναν όταν δεν υπήρχε ακόμα η συνεισφορά της νανοτεχνολογίας (Rana et al., 2009).

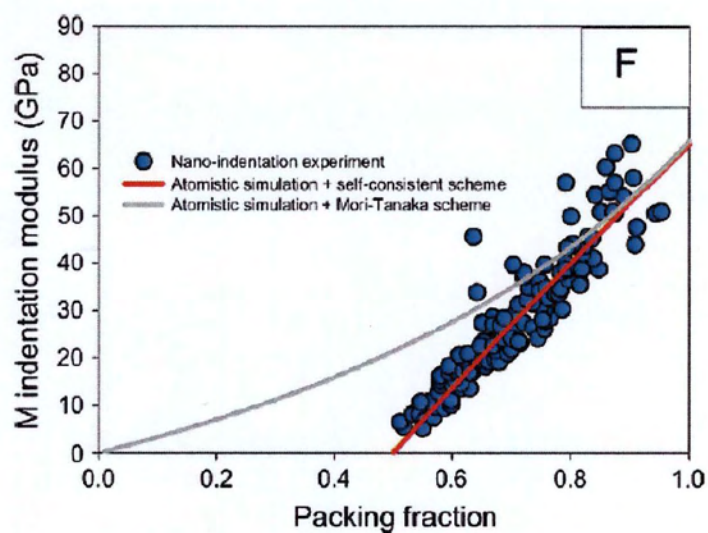
3.2 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Είναι γνωστό ότι το σκυρόδεμα παρουσιάζει υψηλή διαπερατότητα που επιτρέπει στο νερό και σε άλλα στοιχεία που μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα να εισχωρήσουν, οδηγώντας σε φαινόμενα ανθράκωσης και προσβολή από χλωριούχα ιόντα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση προβλημάτων φθοράς. Επομένως, η μελέτη των προϊόντων ενυδάτωσης στην νανοκλίμακα είναι ένας

τρόπος να ξεπεραστούν θέματα αντοχής και να εξασφαλιστεί η αειφορία του σκυροδέματος. Οι Mojumdar και Raki (Mojumdar and Raki, 2006 στο Pacheco-Torgal and Jalali, 2011) έχουν ήδη αναλύσει νανοφάσεις σύνθετων πυριτικού ασβεστίου τα οποία επιτρέπουν την μελλοντική ανάπτυξη επιστρώσεων που αντιστέκονται στη φθορά και επιβραδύνουν τη φωτιά. Μέσω της νανοτεχνολογίας δίνεται η δυνατότητα να κατανοηθεί η μορφολογία και η σύνθεση των προϊόντων ενυδάτωσης όπως και ο υπολογισμός του μέτρου ελαστικότητας με χρήση μεθόδων νανοσκληρομέτρησης. Στη νανοσκληρομέτρηση χρησιμοποιείται ένα υλικό με γνωστά χαρακτηριστικά που πραγματοποιεί μια εντύπωση σε άλλο υλικό με άγνωστα χαρακτηριστικά. Βάσει του σημαδιού αυτού είναι δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα για τις ιδιότητες του δεύτερου υλικού. Τιμές του μέτρου ελαστικότητας που προέκυψαν από μια τέτοια διαδικασία για την φάση που περιέχει Ca(OH)_2 ήταν 35 MPa, για χαμηλή ακαμψία C-S-H ήταν 16 MPa και για μεγάλη ακαμψία 26 MPa και τέλος 10 MPa για τη φάση με παρουσία πόρων. Έχει ακόμα αναπτυχθεί από κάποιους ερευνητές από το MIT ένα μοριακό μοντέλο, όπως αυτό που φαίνεται στην Εικ. 3.1, για τα προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου Portland το οποίο συμβαδίζει απόλυτα με πειραματικές τιμές οι οποίες έχουν προκύψει από τεχνικές νανοσκληρομέτρησης (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011). Κάποια δεδομένα νανοσκληρομέτρησης φαίνονται στο διάγραμμα της Εικ. 3.2.



Εικ.3.1. Πάνω: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης (TEM) Συσσωματώματα από CASAH. Κάτω: μοριακό μοντέλο CASAH .Οι μπλε και άσπρες σφαίρες αποτελούν άτομα οξυγόνου και υδρογόνου από μόρια νερού. Οι πράσινες και γκρι σφαίρες αποτελούν παρεμβαλλόμενα ιόντα ασβεστίου. Οι κίτρινες και κόκκινες ράβδοι αποτελούν άτομα πυριτίου και οξυγόνου σε τετραεδρική δομή οξειδίου του πυριτίου (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011).



Εικ. 3.2. Δεδομένα νανοσκληρομέτρησης. (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011)

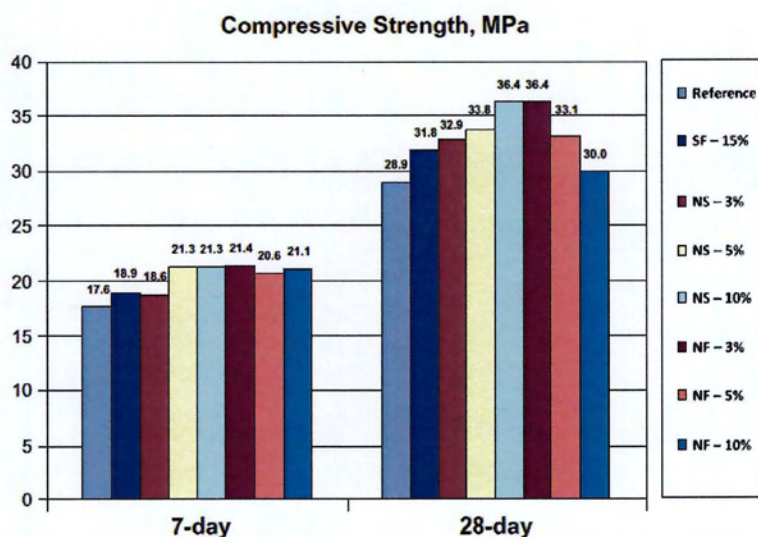
Καινούριοι υπερρευστοποιητές, νανοσωματίδια και νανοενισχυτικά ανήκουν σε κάποιες διαδικασίες που συντελούν στον έλεγχο των ιδιοτήτων και της συμπεριφοράς ενός πιο βελτιωμένου σκυροδέματος προκειμένου να παραχθούν υλικά με νέες λειτουργίες και έξυπνες ιδιότητες που δεν είναι μέχρι στιγμής διαθέσιμα.

Η προσθήκη νανοσωματιδίων στο τσιμέντο έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση ορισμένων ιδιοτήτων του (Sobolev et al., 2006). Καταρχάς, αυξάνεται η θλιπτική και καμπτική αντοχή του. Έχει πειραματικά παρατηρηθεί ότι η αύξηση της ποσότητας νανο-οξειδίου του πυριτίου (nano SiO_2) βελτιώνει την αντοχή του κονιάματος, η οποία μετρήθηκε υψηλότερη από αυτή των κονιαμάτων με προσθήκη μόνο πυριτικής παιπάλης (silica fume). Αυτό εξηγείται λόγω του ότι τα νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου ($\text{nano-Fe}_2\text{O}_3$) και νανοσωματίδια οξειδίου του πυριτίου (nano-SiO_2) γεμίζουν τους πόρους και επίσης μειώνουν την περιεκτικότητα σε υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)_2) εντός των προϊόντων ενυδάτωσης. Βάσει διαθέσιμων στοιχείων η ευεργετική δράση των νανοσωματιδίων στην μικρό δομή και στην επίδοση υλικών που βασίζονται στο τσιμέντο μπορεί να εξηγηθεί ως εξής (Sobolev et al., 2006):

- 1) Πολύ καλά διασπαρμένα νάνο σωματίδια αυξάνουν το ιξώδες της υγρής φάσης βοηθώντας την αναστολή των κόκκων τσιμέντου και αδρανών υλικών, βελτιώνοντας την αντίσταση διαχωρισμού και την εργασιμότητα του συνόλου.
- 2) Τα νανοσωματίδια γεμίζουν τα κενά μεταξύ των κόκκων του τσιμέντου, με αποτέλεσμα την ακινητοποίηση του «ελεύθερου» νερού (filler effect)
- 3) Πολύ καλά διασπαρμένα νανοσωματίδια συμπεριφέρονται ως κέντρα κρυστάλλωσης των ένυδρων ενώσεων του τσιμέντου, συνεπώς επιταχύνοντας την ενυδάτωση.
- 4) Τα νανοσωματίδια ευνοούν το σχηματισμό μικρού μεγέθους κρυστάλλων (όπως Ca(OH)_2) και μικρού μεγέθους ομοιόμορφων συμπλεγμάτων C-S-H.
- 5) Το nano-SiO_2 συμμετέχει στις ποζολανικές αντιδράσεις με αποτέλεσμα την κατανάλωση Ca(OH)_2 και τον σχηματισμό ενός «επιπλέον» C-S-H.
- 6) Τα νάνο σωματίδια βελτιώνουν τη δομή της ζώνης επαφής των συσσωματωμάτων, με αποτέλεσμα ένα καλύτερο δέσιμο μεταξύ συσσωματωμάτων και της πάστας τσιμέντου.

- 7) Σύλληψη ρωγμών και φαινόμενα αλληλοεμπλοκής (interlocking effects) που προέρχονται από τα νανοσωματίδια βελτιώνουν την σκληρότητα, την διατμητική, εφελκυστική και καμπτική αντοχή των υλικών που βασίζονται στο τσιμέντο.

Παρακάτω θα παρουσιαστούν αναλυτικά οι επιδράσεις αυτές στο τσιμέντο όπως αναφέρθηκαν παραπάνω λόγω της προσθήκης νανοσωματιδίων και νανοενισχυτικών. Τα βασικά στοιχεία-νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως το νάνο οξείδιο του πυριτίου (nano SiO_2) και το νάνο οξείδιο του τιτανίου (nano TiO_2) ενώ υπάρχουν μελέτες που περιέχουν νάνο οξείδιο του σιδήρου (nano Fe_2O_3), νάνο οξείδιο του αλουμινίου (nano Al_2O_3) όπως και νανοσωματίδια αργίλου. Είναι γεγονός ότι τα νανοσωματίδια δύναται να λειτουργήσουν ως επιταχυντές της ενυδάτωσης του τσιμέντου, λόγω της αυξημένης τους αντιδραστικότητας, ως νάνο ενισχυτές και επίσης βοηθούν στην πλήρωση των κενών που οδηγεί στην μείωση του πορώδους (Sanchez and Sobolev 2010). Ακολουθεί παρακάτω μία ποσοτική άποψη του τρόπου που επιδρούν τα νανοσωματίδια στη συμπεριφορά του τσιμέντου σε σχέση με την θλιπτική αντοχή. Η θλιπτική αντοχή διάφορων τσιμεντοκονιαμάτων φαίνεται στο διάγραμμα στην Εικ. 3.3.



Εικ. 3.3 Θλιπτική αντοχή τσιμεντοκονιαμάτων με διαφορετική δοσολογία από νανο- SiO_2 (NS) και νανο- Fe_2O_3 (NF) έναντι του κοινού τσιμέντου Portland και

των κονιαμάτων διοξειδίου του πυριτίου (SF) (2004, Li et al. στο Sanchez and Sobolev, 2010).

Αναφέροντας χαρακτηριστικά το *nano-SiO₂*, έχει διαπιστωθεί ότι βελτιώνει την εργασιμότητα και την αντοχή του τσιμέντου (Sobolev et al., 2009, Sobolev and Ferrada-Gutiérrez, 2005, 2004, Li στο Sanchez and Sobolev, 2010), αυξάνει την αντίσταση στη διείσδυση του νερού (Ji, 2005 στο Sanchez, Sobolev, 2010) και βοηθάει στον έλεγχο της έκπλυσης ασβεστίου (Gaitero et al., 2008 στο Sanchez and Sobolev, 2010) ενώ επιταχύνει τις αντιδράσεις ενυδάτωσης, γεγονός που προκύπτει λόγω της μεγάλης και ενεργής επιφάνειας των νάνο σωματιδίων. Σε σχέση με την πυριτική παιπάλη φαίνεται το *nano-SiO₂* να είναι πιο αποδοτικό. Μιλώντας ποσοτικά, με την προσθήκη 10% *nano-SiO₂* παρατηρήθηκε η αύξηση της θλιπτικής αντοχής στις 28 μέρες στοιχείων από τσιμέντο κατά 26%, σε σύγκριση με την αύξηση του 10% λόγω προσθήκης 15% πυριτικής παιπάλης (2004, Li et al. στο Sanchez and Sobolev, 2010). Ακόμα και με την προσθήκη πολύ μικρών ποσοτήτων (0.25%) *nano-SiO₂* παρατηρείται αύξηση της αντοχής, βελτιώνοντας στις 28 μέρες την θλιπτική αντοχή κατά 10% και την καμπτική κατά 25% (Sobolev et al., 2009 στο Sanchez and Sobolev, 2010). Μια τελευταία παρατήρηση για το συγκεκριμένο νάνο σωματίδιο είναι ότι συμπεριφέρεται ως υλικό πλήρωσης βελτιώνοντας την μικροδομή και επίσης ενεργοποιεί τις ποζολανικές αντιδράσεις (Jo B-W et al., 2007 στο Sanchez and Sobolev, 2010).

Όσον αφορά τέλος το *nano-Al₂O₃*, αν και έχει μειωμένη επίδραση στην βελτίωση της θλιπτικής αντοχής και δεν έχουν εξακριβωθεί καινούριες ιδιότητες, έχει διαπιστωθεί ότι με πολύ μικρή δοσολογία αυξάνει κατά πολύ το μέτρο ελαστικότητας (πάνω από 143% για προσθήκη 5%) (Li et al., 2006 στο Sanchez and Sobolev, 2010).

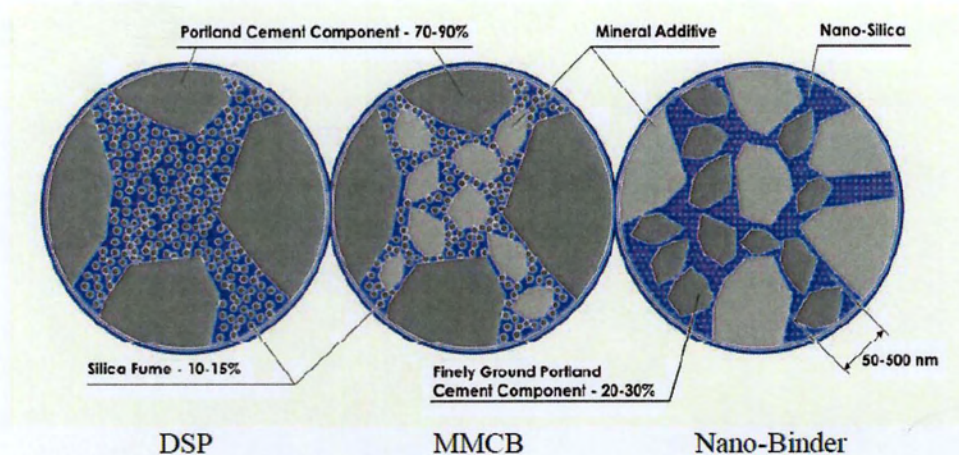
3.3 ΝΑΝΟΣΥΝΔΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Αποτελούν ένα τρόπο να βελτιωθεί η επίδοση του τσιμέντου μειώνοντας τις εκπομπές άνθρακα. Σημαντική είναι η αύξηση της θλιπτικής αντοχής σε σχέση με τις πάστες που αποτελούνται από κοινό, διαθέσιμο τσιμέντο.

Τρόποι για να δημιουργηθούν σωματίδια τσιμέντου στην νανοκλίμακα.

- 1) Με άλεση υψηλής ενέργειας συμβατικού τσιμέντου Portland (Portland cement particles)
- 2) Με χημική σύνθεση

Υπάρχουν ακόμα έρευνες που αποδεικνύουν τα οφέλη της εφαρμογής νανοσυνδετικού υλικού (nanobinder) και νανοσωματιδίων αργίλου (nanoclay). Όσον αφορά το νανο συνδετικό υλικό, το σενάριο αυτό περιέχει την χημική και μηχανική δραστηριοποίηση η οποία ενεργοποιείται μεταξύ αλεσμένου τσιμέντου και ορυκτών πρόσθετων σε ειδικό μύλο με σφαίρες (ball mill). Η μηχανική και χημική τροποποίηση του τσιμέντου με μεγάλες ποσότητες σκωρίας υψικαμίνου έχουν επιδείξει ακόμα και αύξηση θλιπτικής αντοχής μέχρι και 62%. Πιο αναλυτικά μπορεί να ειπωθεί ότι το νανοσυνδετικό υλικό αποτελεί μια προέκταση των δύο υπαρχόντων μεθόδων, που είναι α) το Συμπυκνωμένο Σύστημα Με Πολύ Λεπτά Σωματίδια (Densified System with Ultra Fine Particles- DSP) (Bache, 1981 στο Sobolev et al., 2006) και β) το Τροποποιημένο Συνδετικό Πολλαπλών Συστατικών (Modified Multi- Component Binder- MMCB) (Sobolev and Batrakov στο Sobolev et al., 2006). Στα συστήματα αυτά η πύκνωση του συνδετικού υλικού επιτυγχάνεται με τη χρήση πολύ λεπτών σωματιδίων όπως την πυριτική παιπάλη (silica fume) (SF) διασκορπισμένη με κάποιον υπερρευστοποιητή (SP) για την περίπτωση του συστήματος DSP και πολύ λεπτά ορυκτά πρόσθετα (Finely Ground Mineral Additives) (FGMA) και πυριτική παιπάλη SF τροποποιημένη από κάποιον υπερρευστοποιητή SP για την περίπτωση του συστήματος MMCB. Αυτά τα σωματίδια γεμίζουν τα κενά. Ακολουθεί στην Εικ. 3.4 μια σχηματική απεικόνιση των μεθόδων, όπου η πρώτη περίπτωση παρουσιάζει το συμπυκνωμένο σύστημα που περιέχει πυριτική παιπάλη με περιεκτικότητα 10-15%. Δίπλα φαίνεται η περίπτωση του τροποποιημένου συνδετικού πολλαπλών συστατικών που εκτός της πυριτικής παιπάλης περιέχει και ορυκτά πρόσθετα. Τέλος, ακολουθεί η περίπτωση του νανοσυνδετικού υλικού.



Εικ. 3.4. Σχηματική προσέγγιση για τα νανο συνδετικά υλικά (Sobolev et al., 2006).

Το κύριο συστατικό και των δύο συστημάτων είναι το τσιμέντο Portland προκειμένου να εξασφαλίσει την ακεραιότητα της σύνθεσης. Αντιθέτως, το νανοσυνδετικό υλικό ως κυρίως συστατικό έχει τα ορυκτά πρόσθετα και χρησιμοποιεί διασκορπισμένα νανοσυστατικά από τσιμέντο για να καλύψουν τα κενά τους. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα να εξασφαλιστεί η ευστάθεια της δομής του συστήματος και επομένως το μικρό ή νάνο τσιμεντοειδές συστατικό θα συμπεριφέρεται σαν κόλλα που θα «δένει» τα λιγότερο ενεργά σωματίδια των μεταλλικών πρόσθετων. Τέτοια τσιμεντοειδή συστατικά προέρχονται από άλεσμα του κοινού τσιμέντου Portland (Portland cement clinker) είτε μέσω αυτοσυναρμολόγησης λόγω χημικών αντιδράσεων (bottom up approach)(Sobolev et al., 2006, Lee and Kriven, 2005 στο Sobolev et al., 2006). Ένα καλό παράδειγμα όσον αφορά τα παραπάνω είναι ότι με την προσθήκη νανოსωματιδίων από διοξείδια πυριτίου έχει αποδειχθεί ότι είναι πολύ δραστικά στα πολυμερή βελτιώνοντας την αντοχή, την ευκαμψία και την αντοχή στο χρόνο (Kang et al., 2001, Dalton et al., 2003 στο Sobolev et al., 2006). Συγκεκριμένα το nano-SiO₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσμιξη βελτιώνοντας την εργασιμότητα και την αντοχή του αυτοσυμπυκνούμενου (self compacting) και υψηλών αποδόσεων σκυροδέματος (Sobolev and Ferrada-Gutiérrez, 2006, Ferrada et al., 2003, Collepardi et al., 2002, Collepardi et al., 2004, Li et al., 2004 στο Sobolev et al., 2006).

Υπάρχει η δυνατότητα μέσω της μηχανικής και χημικής δραστηριοποίησης του τσιμέντου με σύνθετα μίγματα να σχηματισθούν νανοστρώσεις στην επιφάνεια των σωματιδίων τσιμέντου. Αυτό συνεπάγεται νέα συνδετικά υλικά με βελτιωμένη αντοχή και ελεγχόμενη εργασιμότητα. Παράδειγμα αυτού αποτελεί το υψηλών αποδόσεων τσιμέντο (high performance HP cement) το οποίο είναι ένα συνδετικό υλικό κατασκευασμένο από την μηχανική και χημική δραστηριοποίηση με συγκεκριμένες αναλογίες κλίνκερ γύψο, μία σύνθετη πρόσμιξη (δραστικό διοξείδιο του πυριτίου-επιφανειοδραστικής ουσίας) και τέλος προαιρετικά ορυκτά πρόσθετα είτε βιομηχανικής είτε φυσικής προέλευσης. Το τσιμέντο αυτό χαρακτηρίζεται για την υψηλή αντοχή του και χρησιμοποιείται στην τεχνολογία των οικολογικών τσιμέντων (eco cements).

Τα νανοσωματίδια αργίλου μπορούν να ενισχύσουν την μηχανική συμπεριφορά, την αντίσταση στην διείσδυση χλωριούχου όπως και την ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτό-συμπίεσης του σκυροδέματος και ακόμα να μειώσουν την διαπερατότητα και την συρρίκνωση. Οι ιδιότητες της αργίλου οι οποίες είναι σημαντικές σε περίπτωση πρόσμιξης στο τσιμέντο, διατηρούνται και στο επίπεδο της νανοκλίμακας. Είναι γνωστή η ιδιότητα ότι τα σωματίδια αργίλου είναι υδρόφιλα. Αυτό συνεπάγεται ότι είναι σημαντική η δυνατότητα έλεγχου των απαιτήσεων σε νερό σε σύνθετα υλικά τσιμέντου με άργιλο. Είναι επίσης εφικτή η μείωση της ποσότητας του νερού μέσω ανταλλαγής οργανικών κατιόντων, όπου τα οργανικά κατιόντα αντικαθιστούν το νάτριο ή το ασβέστιο στο ενδιάμεσο στρώμα, μειώνοντας την υδροφιλικότητα.

3.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΑΡΧΕΣ ΝΑΝΟ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ.

Η εμπορική επιτυχία των νανοϋλικών εξαρτάται καταρχάς από την δυνατότητα να παρασκευάζονται σε μεγάλες ποσότητες και κατά δεύτερον σε λογικό κόστος σχετικά με τη συνολική επίδραση του νανοπροϊόντος. Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή νανοϋλικών ακολουθούν ονομαστικά και είναι: η εκκένωση πλάσματος (plasma arching), η χημική εναπόθεση ατμού, η ηλεκτροεναπόθεση, η σύνθεση sol-gel, η μηχανική τριβή (mechanical attrition) και η χρήση φυσικών νανოსυστημάτων (Sobolev et al., 2006). Ανάμεσα στις χημικές τεχνολογίες, ευρέως διαδεδομένη είναι η sol-gel που εφαρμόζεται για την

παραγωγή νανοσωματιδίων όπως το νανο οξειδίου του πυριτίου (nano silica). Τα βήματα που ακολουθούνται κατά αυτή είναι τα εξής (Sobolev et al., 2006):

Υδρόλυση της πρόδρομης ουσίας.

Συμπύκνωση και πολυμερισμός μονομερών για τον σχηματισμό των σωματιδίων.

Ανάπτυξη των σωματιδίων.

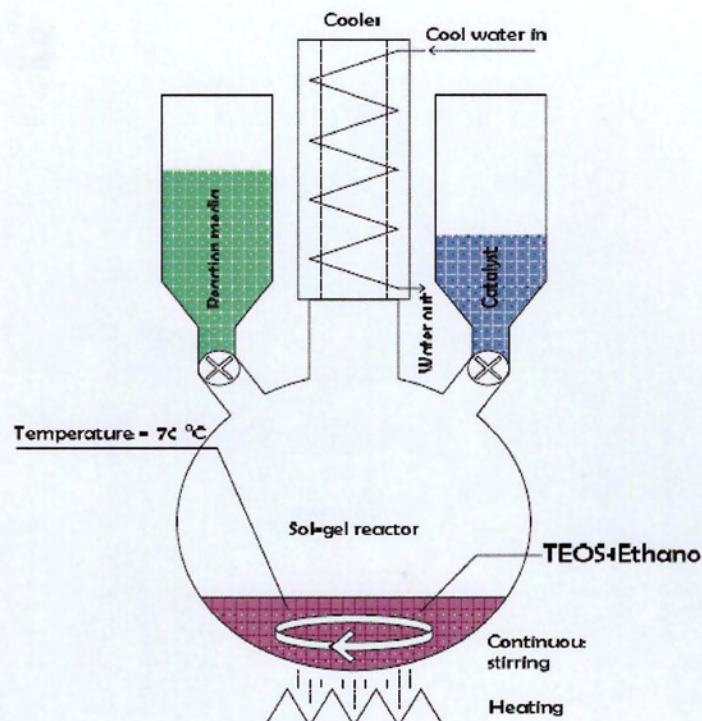
Συσσώρευση των σωματιδίων, κατά συνέπεια ο σχηματισμός των δικτύων και τέλος η δομή της ζελατίνης.

Ξήρανση για την απομάκρυνση των διαλυτών .

Θερμική κατεργασία για την απομάκρυνση των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια και να επιτευχθεί η επιθυμητή κρυσταλλική δομή.

Πιο αναλυτικά όσον αφορά τη σύνθεση sol-gel, η διαδικασία περιλαμβάνει τον σχηματισμό ενός κολλοειδούς εναιωρήματος (διάλυμα ουσίας που αιωρείται μέσα σε ένα υγρό-sol) και την ζελατινοποίηση του εναιωρήματος για τη δημιουργία ενός δικτύου σε μία συνεχή υγρή φάση (gel). Σε κολλοειδές αναφερόμαστε όταν πολλά σταγονίδια μιας ουσίας αιωρούνται σε σταθερή κατάσταση σε άλλη ουσία. Κολλοειδές διάλυμα/πήκτωμα παράγεται από διαλυτές ενώσεις, για παράδειγμα πυριτίου. Αποτελεί ένα διάλυμα στο οποίο σταγονίδια που περιέχουν πυρίτιο αιωρούνται σε διάλυμα-φορέα. Όταν το διάλυμα αυτό ψεкаσθεί σε μεταλλικό φύλλο και θερμανθεί, εξατμίζεται το διάλυμα-φορέας και τα σταγονίδια πυριτίου σχηματίζουν πλέγμα, δηλαδή σχηματίζουν ζελατίνη. Τέλος, το ζελατινοποιημένο πλέγμα στερεοποιείται σε σκληρό κεραμικό στρώμα.

Φαίνεται και σχηματικά μια απλοποιημένη μορφή της διαδικασίας στην Εικ. 3.5.



Εικ. 3.5. Η πειραματική διάταξη για τη σύνθεση νανο-SiO₂ χρησιμοποιώντας την sol-gel μέθοδο (Sobolev et al., 2006).

Στη χημική αντίδραση της σύνθεσης του νανο οξειδίου του πυριτίου οι παράμετροι που μπορούν να την επηρεάζουν είναι το pH, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση του αντιδραστήρα, το ποσοστό H₂O/Si, ο τύπος του καταλύτη κλπ. Όταν λοιπόν εκτελεστεί ορθά η διαδικασία, μπορούν να παραχθούν τέλεια σφαιρικά νανοςωματίδια nano SiO₂ μεγέθους 1-100 nm (Sobolev et al., 2006).

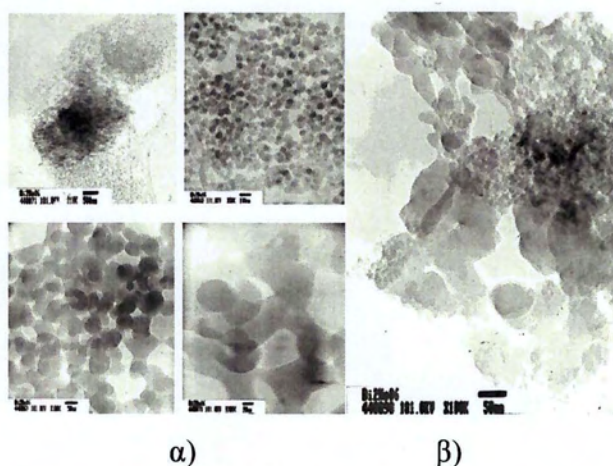
Η διαδικασία που χρησιμοποιείται επίσης είναι τα φυσικά νανοσυστήματα, όπως η άργιλος που μέσω αυτής κατασκευάζονται υλικά με νανόπορους (πόροι της τάξης των 10 nm) (Sobolev et al., 2006).

Ακόμα, η μηχανική φθορά σωματιδίων σκόνης αποτελεί μια άλλη μέθοδο ικανή για την σύνθεση νανοϋλικών σε βιομηχανική κλίμακα. Είναι κατάλληλη για την δημιουργία νέων κραμάτων μετάλλων με διαφορετικά σημεία τήξης (melting points) και μέταλλο-κεραμικά σύνθετα με βελτιωμένη αντοχή και αντίσταση φθοράς.

3.5 ΝΕΟΙ ΥΠΕΡΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΤΕΣ-ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΤΕΣ

Με τη βοήθεια της προηγμένης τεχνολογίας εξοπλισμού είναι δυνατό να μελετηθούν τα υλικά στη νανο-κλίμακα και ακόμα να μετρηθούν η αντοχή τους, η σκληρότητά τους όπως και άλλες βασικές ιδιότητές τους στη νανοσκοπική φάση τους. Κατανοώντας την δομή των υλικών στην κλίμακα αυτή δίνεται η δυνατότητα να ελεγχθεί η ανάπτυξη της αντοχής, της φθοράς ακόμα και να επιλεγούν νέες επιθυμητές ιδιότητες.

Επίσης έχουν αναπτυχθεί νέα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην τεχνολογία του σκυροδέματος. Ένα παράδειγμα σχετίζεται με την ανάπτυξη καινούριων υπερρευστοποιητών για το σκυρόδεμα το οποίο είναι ο πολυμερής πολυκαρβοξυλικός αιθέρας (polycarboxylic ether polymer based PCE Sky). Έχει ως στόχο the extended slump διακράτηση των μειγμάτων σκυροδέματος. Επιπλέον, μεγάλη εξέλιξη στην τεχνολογία του σκυροδέματος επέδειξε η χρήση πολύ λεπτών σωματιδίων όπως είναι: η ιπτάμενη τέφρα, η πυριτική παιπάλη, η μετακαολίνη και πλέον με την συμβολή της νανοτεχνολογίας και το νανοπυρίτιο (nanosilica). Η καλή συμπεριφορά που έχουν δείξει αυτά τα συστήματα αποδίδεται στην υψηλή πυκνότητα των συστατικών του συνδετικού υλικού που πραγματοποιείται σε υψηλά επίπεδα ρευστότητας με τη βοήθεια των υπερρευστοποιητών (Sobolev et al., 2006). Η Εικ. 3.6 δείχνει την κατάσταση του νανο-SiO₂ σε ένα βασικό και σε ένα όξινο περιβάλλον.

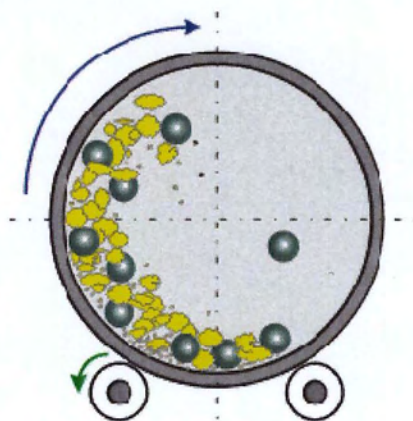


Εικ. 3.6. Νανο SiO₂ σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης α) σε βασικό περιβάλλον (pH = 9) β) σε όξινο περιβάλλον (pH=2) (Sobolev et al., 2006).

3.6 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Σκοπός του προγράμματος αυτού ήταν να ερευνηθεί η επίδραση της μηχανικής και χημικής δραστηριοποίησης στις ιδιότητες του τσιμέντου. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις τροποποιητές: α) θειούχο συμπύκνωμα ναφθαλίνης φορμαλδεΐδης (σε ξηρή μορφή) (sulfonated naphthalene formaldehyde condensate - SNF), β) θειούχο συμπύκνωμα μελαμίνης φορμαλδεΐδης (σε ξηρή μορφή) (sulfonated melamine formaldehyde condensate-SMF), γ) πολυακρυλικός/πολυκαρβοξυλικός υπερρευστοποιητής (polyacrylate/polycarboxylatesuperplasticizer-PAE) (Sobolev et al., 2006).

Οι τροποποιητές αναμείχθηκαν σε ένα σύνθετο μίγμα με μια ποσότητα πυριτικής παιπάλης (SF) και ταυτόχρονα σε μια διαδικασία κοκκοποίησης με αναλογία 1:10 κατά βάρος. Τα συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν για την μηχανική και χημική δραστηριοποίηση ήταν το τσιμέντο Portland (κλίνκερ) και φυσικός γύψος. Τα τσιμέντα που παράχθηκαν από αυτό το μίγμα ανακατεύτηκαν σε ένα μύλο (ball mill) για 3 ώρες (Sobolev et al., 2006). Σχηματικά η διαδικασία στο μύλο φαίνεται στην Εικ. 3.7.



Εικ. 3.7 Μύλος ανάμειξης με σφαίρες.

Τα κονιάματα χρησιμοποιήθηκαν με αναλογία άμμος/τσιμέντο ίση με 1 και νερό/τσιμέντο ίση με 0,3. Οι αντοχές των τσιμέντων βρέθηκαν από δείγματα κύβου 51x51x51 mm και η ροή των κονιαμάτων ελέγχτηκε βάσει της δοκιμής δονούμενης τράπεζας σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C109, ενώ για μεγάλες ροές χρησιμοποιήθηκε γυάλινη πλάκα διαστάσεων 400x400 mm. Τα αποτελέσματα των αντοχών μετά την πρώτη, την έβδομη, την εικοστή όγδοη και την ενενηκοστή ημέρα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 (Sobolev et al., 2006).

Πίνακας 3: Σύνθεση και θλιπτική αντοχή των μηχανο-ενεργοποιούμενων τσιμεντών (Sobolev et al., 2006).

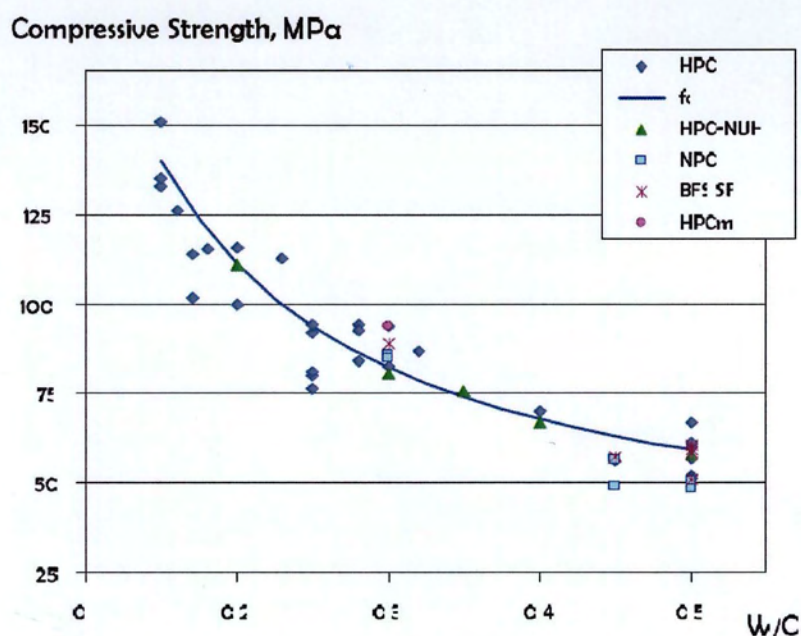
Cement Type	Composition, %		Flow, mm	Compressive Strength, MPa			
	Silica Fume	Supersilica		1 day	7 days	28 days	90 days
NPC	-	-	195	52.7	69.3	84.7	72.7
SFC	8	-	208	44.4	71.3	89.0	88.8
HPC-SNF	-	8	211	54.2	76.6	93.8	98.6
HPC-SMF	-	8	230	40.3	91.5	115.4	124.4
HPC-PAE	-	8	370	57.4	88.1	105.5	110.8

Τα μηχανο-χημικά ενεργοποιούμενα (mechano-chemically activated) τσιμεντά αποδεικνύονται μέσα από το πείραμα ότι αποτελούν πολύ δραστική μέθοδο για την τροποποίηση των ιδιοτήτων του κοινού τσιμέντου και για τον σχεδιασμό καινούριων υλικών από τσιμέντο όπως με χαμηλές απαιτήσεις σε νερό συνδετικά υλικά, τσιμεντά υψηλών αποδόσεων κλπ. Παρατηρείται κατ'αρχάς ότι σε σχέση με το κοινό τσιμέντο Portland η ροή των υπό μελέτη κονιαμάτων από όπου συνεπάγεται και η εργασιμότητα του κονιάματος, είναι υψηλότερη και επίσης η θλιπτική αντοχή στην 28^η ημέρα, στα τσιμεντά που ελέγχουμε φτάνει τα 93-115 MPa ενώ τα κοινά τσιμεντά φτάνουν την αντοχή των 72-89 MPa. Η αντοχή των 115.4 MPa εμφανίζεται στην περίπτωση του SMF τσιμέντου, που είναι και η μεγαλύτερη. Γενικότερα παρατηρείται ότι η αντοχή των τσιμεντών αυτής της μεθόδου αυξάνεται σημαντικά από πολύ νωρίς (ήδη από τις 5-12 ώρες). Ωστόσο, με το ίδιο ποσοστό νερό/τσιμέντο, την πρώτη ημέρα η αντοχή των τροποποιημένων τσιμεντών SNF και PAE έναντι του κοινού τσιμέντου βελτιώθηκε μόνο κατά 5% και 12% αντίστοιχα. Στο μεταξύ, η εφαρμογή των τροποποιημένων SMF και PAE τσιμεντών φάνηκαν να είναι τα πιο δραστικά στην αύξηση της αντοχής την έβδομη ημέρα στα 91,5 MPa και 88.1 MPa αντίστοιχα (Sobolev et al., 2006).

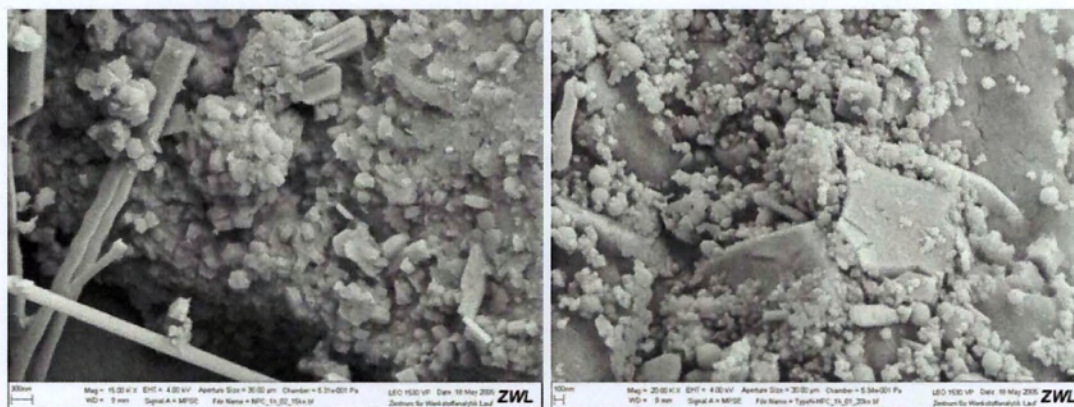
Η αντοχή την ενενηκοστή μέρα για το SMF τσιμέντο φτάνει την αξιοσημείωτη τιμή των 124,4 MPa. Το συγκεκριμένο τσιμέντο έδειξε σταθερή αύξηση κατά τη διάρκεια όλου του πειραματικού προγράμματος. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί πως για το τσιμεντο Portland (NPC) παρατηρείται μείωση της αντοχής από την 28^η

ημέρα στην 90^η και αυτό αποτελεί κοινή παρατήρηση στη συμπεριφορά τσιμέντων με χρήση πολύ λεπτά αλεσμένων τσιμέντων (Sobolev et al., 2006).

Συμπερασματικά, αποδεικνύεται ότι η μέθοδος των μηχανο-χημικά ενεργοποιούμενων τσιμέντων (MCA) αποτελεί μία πολύ δραστική λύση ώστε να υποστεί επεξεργασία η δομή συστημάτων που βασίζονται στο τσιμέντο Portland στην νανοκλίμακα. Το αποτέλεσμα αυτής της δουλειάς είναι, τσιμέντο το οποίο μπορεί να προκύψει με πολύ συγκεκριμένες ιδιότητες που επιλέγονται προ της παραγωγής. Ιδιότητες όπως αυξημένη αντοχή έως ελεγχόμενη εργασιμότητα (workability). Σίγουρα μέχρι στιγμής το τσιμέντο Portland έχει επιδείξει πολύ σημαντικές δυνατότητες, όμως με περαιτέρω μελέτη πάνω στα μηχανο-χημικά ενεργοποιούμενα τσιμέντα και στην επίδραση τους στη νανοδομή και στην ενυδάτωση υλικών βασισμένα στο τσιμέντο θα ολοκληρωθεί η γνώση πάνω σε αυτά, η οποία βρίσκεται ακόμα στην αρχή της (Sobolev et al., 2006).



Εικ. 3.8. Αντοχή των μηχανο-χημικών ενεργοποιούμενων τσιμέντων ως συνάρτηση του λόγου νερού προς τσιμέντου (Sobolev et al., 2006).



α)

β)

Εικ. 3.9. Διαφορά στην πρόωρη διαδικασία ενυδάτωσης: α) NPC, β) HPC-SN (Sobolev et al., 2006).

3.7 ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΑ - (REFRACTORY CONCRETE)

Ένα επίσης ξεχωριστό κομμάτι έρευνας και άξιο προσοχής αφορά την εφαρμογή της νανοτεχνολογίας στα πυρίμαχα σκυροδέματα (refractory concretes) (Antonovič et al., 2010). Το σημείο στο οποίο επικεντρώθηκαν οι έρευνες έχει να κάνει με τα συστατικά του συνδετικού υλικού προκειμένου να βελτιωθεί η θλιπτική αντοχή και η θερμική αντίσταση (thermal shock resistance) του σκυροδέματος. Πραγματοποιήθηκαν λοιπόν έρευνες, αρχικά στην περίπτωση που έγινε χρήση δύο συστατικών στο συνδετικό υλικό, διάλυμα πυριτικού νατρίου (sodium silicate solution) αναμεμειγμένο με πυριτικό ασβέστιο και χρήση τριών συστατικών, διάλυμα πυριτικού νατρίου αναμεμειγμένο με πυριτικό ασβέστιο και επιπλέον τσιμέντο αργιλικού ασβεστίου (calcium aluminate cement) (CAC). Από την άλλη, μελετήθηκε και η χρήση πολλαπλών συστατικών όπως, μεσαίο πυρίμαχο σκυρόδεμα (middle cement refractory concrete) μαζί με μούλιτη αδρανών υλικών (mullite aggregates), μικροπυρίτιο (microsilica) και πρόσθετα απλού και υβριδικού αντικροκιδωτικού (single and hybrid deflocculant). Από τα πρώτα συμπεράσματα είναι ότι το συνδετικό υλικό με τα τρία συστατικά σκληραίνει διαφορετικά από ότι αυτό με τα δύο συστατικά διότι ο συνδυασμός του πυριτικού νατρίου και του πυριτικού ασβεστίου σκληραίνει πολύ γρήγορα,

και επηρεάζει τη διαδικασία ενυδάτωσης του τρίτου συστατικού, δηλαδή του τσιμέντου με αργλικό ασβέστιο, το οποίο επιφέρει μεγάλο αντίκτυπο στη συνολική δομή του ήδη σκληρυμένου υλικού. Η περιορισμένη ποσότητα νερού κατά τη σκλήρυνση δημιουργεί τις συνθήκες για τον σχηματισμό των αρχικών νανοσυστάδων (nanoclusters) και νανοστρώσεων (nanolayers). Η επίδραση της εφαρμογής της νανοτεχνολογίας στην κατασκευή των πυρίμαχων σκυροδεμάτων έχει φέρει επιθυμητά αποτελέσματα εφόσον αυξάνει την θλιπτική αντοχή έως και τρεις φορές, από 55 MPa σε 165 MPa (Antonovič et al., 2010).

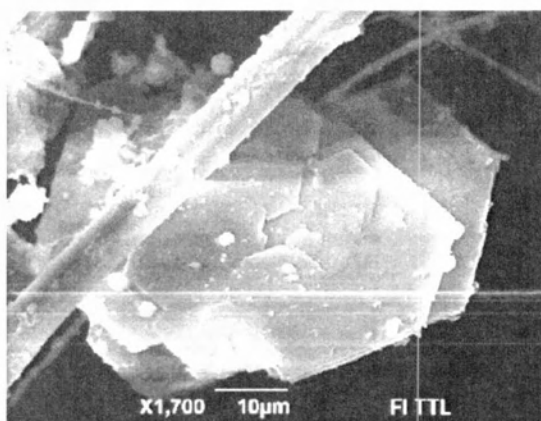
Πιο συγκεκριμένα, έχει διαπιστωθεί ότι με τη βοήθεια της νανοτεχνολογίας αναπτύσσονται τσιμεντοειδή δομικά υλικά όπως και το πυρίμαχο σκυρόδεμα με τσιμέντο αργλικού ασβεστίου (calcium aluminate cement) (CAC). Όπως έχουν ήδη αναφερθεί κάποια από τα οφέλη της εφαρμογής της νανοτεχνολογίας όπως η εξαιρετικά υψηλή θλιπτική αντοχή, η σχετικά υψηλή εφελκυστική αντοχή και όλκιμη συμπεριφορά, η αποδοτικότερη ενυδάτωση του τσιμέντου, ο έλεγχος των ρωγμών και οι αυτοθεραπευόμενες ιδιότητες. Ειδικότερα, στα πυρίμαχα υλικά παρουσιάζονται και τα εξής οφέλη της υψηλής αντίστασης σε θερμικές καταπονήσεις, στην τριβή και στη χημική διάβρωση (Guimaraes and Lee 2007; Garbers-Craig 2008; Kyϰησeov et al., 2009 στο Antonovič et al., 2010).

Το πρώτο μεγάλο ενδιαφέρον στα πυρίμαχα εμφανίστηκε στη συνδιάσκεψη UNITECR (The Unified International Technical Conference on Refractories) το 2003. Από τότε και μετά ερευνητές προσπαθούν να τροποποιήσουν την μήτρα (το συνδετικό υλικό) των πυρίμαχων υλικών με την προσθήκη νανοσωματιδίων.

Μια από τις προτάσεις των ερευνητών που ασχολήθηκαν, ήταν αυτή του Mukhopadhyay, η οποία αφορά τη χρήση πρόδρομων ουσιών νάνο-σπινελίου ($MgAl_2O_3$) σε τσιμέντο αλουμίνας. Η σύνθεση του νανοϋλικού έγινε μέσω της μεθόδου που έχει ήδη περιγραφεί, sol-gel υπό εργαστηριακές συνθήκες. Το συνολικό υλικό υπέδειξε αξιόπαινη συμπεριφορά, κυρίως ως προς την αντίσταση σε θερμικές καταπονήσεις (thermal shock) και ως προς την σκουριά σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον. Άλλες έρευνες (Andersen 2005; Ismael et al. 2007 του στο Antonovič et al., 2010) αποκάλυψαν ότι το κολλοειδές (νανοκλίμακα) πυρίτιο και η ενυδατούμενη άργιλος (hydratable alumina) (μια άμορφη μεταβατική μεσοφάση) ως ένας συνδυασμός συνδετικού υλικού επίσης συνέβαλε σε μια αποδοτική συμπεριφορά του πυρίμαχου σκυροδέματος. Υλοποιήθηκαν αρκετές ακόμα αντίστοιχες έρευνες όπου κατέληγαν σε σημαντικές βελτιώσεις του

συνδετικού υλικού ως προς την αντοχή του και την θερμική και χημική αντίσταση. Το βασικό μειονέκτημα των ερευνών αυτών είναι ότι αρκετά από τα νανοπρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζουν υψηλό κόστος (Antonovič et al., 2010).

Όσον αφορά το πυρίμαχο σκυρόδεμα, ακολουθεί μια ανάλυση που σχετίζεται με την ανάπτυξη ενός σύνθετου συνδετικού υλικού το οποίο βασίζεται στο τσιμέντο αργλικού ασβεστίου (calcium aluminate cement)- CAC και στην οποία παρουσιάζονται ο μηχανισμός σκλήρυνσης του υλικού στην νανοκλίμακα καθώς και οι ιδιότητές του. Κατά τη διαδικασία ενυδάτωσης του CAC, εμφανίζονται ποικίλες ένυδρες ενώσεις, οι οποίες αναπτύσσονται στη νανοκλίμακα (nm) (ως γέλη-gel) και μετατρέπονται σε κρυσταλλικά ένυδρα αργλικού ασβεστίου στην μικροκλίμακα (μm) (π.χ. CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 μαζί με AH_3 gel) (Majumdar et al. 2001; Middendorf, Singh 2006 στο Antonovič et al., 2010). Ο Lamour παρατήρησε ότι κατά την έναρξη της περιόδου ενυδάτωσης του CAC και στο ξεκίνημα μαζικής απόθεσης ένυδρων συστατικών, το μέγεθος των άμορφων ένυδρων προσεγγίζει τα 30 nm (Lamour et al. 2001 στο Antonovič et al., 2010). Το μέγεθος των κρυσταλλικών ένυδρων αργλικού ασβεστίου στο πέρας της διαδικασίας ενυδάτωσης μπορεί να φτάσει έως τα 1-20 μm (Taylor 1993; Rivas-Mercury et al. 2003 στο Antonovič et al., 2010). Όταν η αναλογία νερού προς τσιμέντο είναι αρκετά υψηλή ($W/C=20$), το μέγεθος του εξάγωνου πρίσματος των ένυδρων προσεγγίζει τα 40 μm (Εικ. 3.10) (Kalpokaitė-Dičkuvienė et al. 2009 στο Antonovič et al., 2010).



Εικ. 3.10 Εξάγωνικά πρίσματα των ένυδρων του CAC (Antonovič et al., 2010)

Προκύπτει λοιπόν η δημιουργία δομών από άμορφα ένυδρα στην νανοκλίμακα που αποτελούν το συνδετικό συστατικό για τα πυρίμαχα σκυροδέματα. Έτσι τελικά, προτείνεται η χρήση ενός σύνθετου συνδετικού υλικού με τα εξής τρία συστατικά, διάλυμα πυριτικού νατρίου, πυριτικό ασβέστιο και τσιμέντου αργλικού ασβεστίου (CAC) (Antonovič et al., 2010).

Ο μηχανισμός σκλήρυνσης του σύνθετου συνδετικού υλικού απεικονίζεται στην Εικ.20. Το διάλυμα πυριτικού νατρίου και πυριτικού ασβεστίου σκληραίνει πολύ γρήγορα (σε μισή ώρα), ενώ οι αντιδράσεις ενυδάτωσης του τρίτου συστατικού λαμβάνουν χώρα στο ήδη σκληρυμένο υλικό (Goberis et al. 2002; Goberis and Antonovič 2004 στο Antonovič et al., 2010). Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μεταξύ του πυριτικού νατρίου και πυριτικού ασβεστίου απελευθερώνεται νερό το οποίο χρησιμοποιείται για την μερική ενυδάτωση του τσιμέντου όπως επίσης και από το πυριτική ζελατίνη (silicate gel). Η περιορισμένη ποσότητα νερού στην σκληρυμένη δομή δημιουργεί τις συνθήκες για τον σχηματισμό των αρχικών νανოსυσσωματωμάτων (nanoclusters) και νανοστρώσεων των άμορφων ένυδρων (Antonovič et al., 2010).

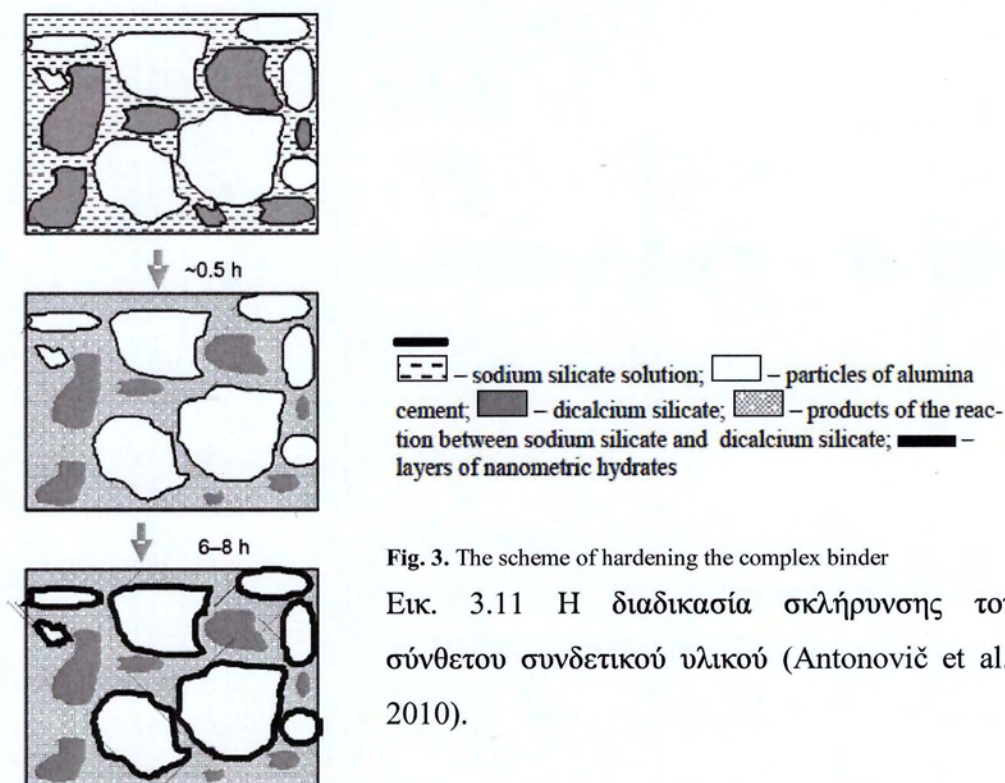
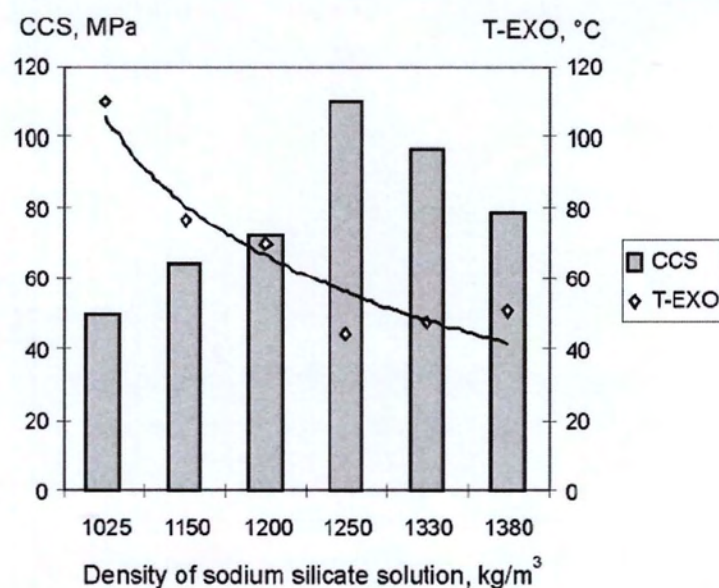


Fig. 3. The scheme of hardening the complex binder

Εικ. 3.11 Η διαδικασία σκλήρυνσης του σύνθετου συνδετικού υλικού (Antonovič et al., 2010).

Η δομή του σύνθετου συνδετικού υλικού σε σχέση με αυτό του ενός συστατικού (πυριτικού νατρίου) είναι περισσότερο συμπαγής (Antonović et al. 2009 στο Antonović et al., 2010). Η πυκνότητα της περίπτωσης του πυριτικού νατρίου (sodium silicate solution) αποτελεί το εργαλείο για τον έλεγχο της ενυδάτωσης του CAC και των ιδιοτήτων του σύνθετου συνδετικού υλικού. Από το διάγραμμα στην Εικ. 3.12 φαίνεται εύκολα (Antonović et al. 2007 στο Antonović et al., 2010) ότι οι χαμηλότερες τιμές εξώθερμης θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης επιτυγχάνονται όταν η πυκνότητα του διαλύματος πυριτικού νατρίου είναι μεταξύ 1250-1330 kg/m³. Η υψηλότερη θλιπτική αντοχή καταγράφηκε, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, για τη σύνθεση ενός συνδετικού υλικού που περιείχε διάλυμα πυριτικού νατρίου πυκνότητας 1250 kg/m³ Εικ.21. Αξίζει να σημειωθεί ότι η θλιπτική αντοχή ενός τέτοιου υλικού είναι 2-3 φορές μεγαλύτερη από το συνδετικό υλικό του ενός συστατικού (περίπου 50 MPa for cement stone and 30 MPa για το σκληρυμένο συνδετικό υλικό από διάλυμα πυριτικού νατρίου και πυριτικό ασβέστιο) (Antonović et al., 2010).



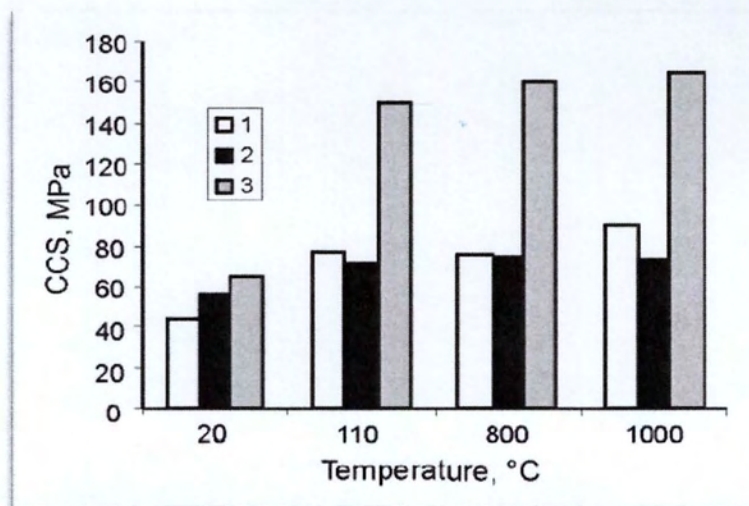
Εικ. 3.12 Η εξάρτηση των τιμών της εξώθερμης θερμοκρασίας ενυδάτωσης(T-EXO) του σύνθετου συνδετικού υλικού και της θλιπτικής αντοχής εν ψυχρώ (CCS after 3 days of curing at a temperature of 50 °C) του σκληρυμένου σύνθετου συνδετικού υλικού σε σχέση με την πυκνότητα του διαλύματος πυριτικού νατρίου (Antonović et al., 2010).

Έρευνες που πραγματοποιήθηκαν (Antonovič and Goberis 2001 στο Antonovič et al., 2010) αποκάλυψαν ότι οι μηχανικές ιδιότητες και η θερμική αντοχή του πυρίμαχου σκυροδέματος με το σύνθετο συνδετικό υλικό ήταν εξαιρετικές. Μια συγκριτική ανάλυση των μηχανικών χαρακτηριστικών του σκυροδέματος έδειξε ότι, η αντοχή σε συμπίεση εν ψυχρώ του σκυροδέματος με το σύνθετο συνδετικό υλικό ύστερα από την τοποθέτησή του (its setting), την ξήρανσή του (drying) και το ψήσιμό του (firing) στους 500-600 °C, φάνηκε να είναι 1,5-3 φορές υψηλότερη από αυτή του σκυροδέματος με το κοινό συνδετικό υλικό. Η θερμική αντοχή του κοινού σκυροδέματος φτάνει μόνο τους 16 κύκλους, ενώ στην περίπτωση του σκυροδέματος με το σύνθετο συνδετικό υλικό φτάνει τους 40-45 κύκλους.

Συνεχίζοντας την ανάλυση περί των πυρίμαχων σκυροδεμάτων, αξίζει να σημειωθεί και μια νέα τεχνολογία κατασκευής αυτών η οποία υποδεικνύει την χρήση μικρο διοξειδίου του πυριτίου (microsilica). Διακρίνονται σε MCC (middle cement castable) having 8-15% of cement
LCC (low cement castable) having 4-8% of cement) και
ULCC (ultra low cement castable having 0.5-4% of cement.

Αυτός ο τρόπος παραγωγής επιφέρει πολύ υψηλή θερμική αντοχή όπως και πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες. Η αντοχή σε συμπίεση εν ψυχρώ και η αντοχή υπό φόρτιση ύστερα από ψήσιμο στους 1500 °C είναι 2-3 φορές υψηλότερες ενώ η πυκνότητα είναι σχεδόν η διπλάσια. Έχει διαπιστωθεί για αυτά τα είδη σκυροδέματος ότι παρουσιάζουν ιδιαίτερη ευαισθησία στις συνθήκες υπό τις οποίες κατασκευάζονται όπως είναι η θερμοκρασία του περιβάλλοντος ή η ποιότητα του νερού κλπ. Για το λόγο αυτό πολλές φορές οι κατασκευαστές αποτυγχάνουν να κατασκευάσουν ένα υψηλής ποιότητας προϊόν (Myhre 2005 στο Antonovič et al., 2010). Αυτό δείχνει δυσκολίες στον έλεγχο της διαδικασίας ενυδάτωσης καινούριων τσιμεντοειδών υλικών και ως λύση προτείνεται η χρήση ενός υβριδικού αντικροκιδωτικού (ρευστοποιητή). Ως αντικροκιδωτικά χρησιμοποιούνται διάφορα υλικά όπως πρωτεΐνες, πολυφωσφορικά, πολυακρυλικά κ.α. όμως τελευταία προτιμάται η χρήση των λεγόμενων πολυκαρβοξυλικών αιθέρων (polycarboxylate ethers-PCE) που εκτός του ότι αποτελούν αποδοτική λύση για τη μείωση του νερού, βελτιώνουν ιδιαίτερα και την εργασιμότητα του υλικού (Hommer and Wutz 2005 στο Antonovič et al., 2010).

Τελικώς, ακολουθεί σύντομα η ανάλυση μιας έρευνας που υλοποιήθηκε με σκοπό την κατάληξη σε κάποια συμπεράσματα για την επίδραση διαφορετικών τύπων αντικροκιδωτικών στη συμπεριφορά των πυρίμαχων σκυροδεμάτων. Όσον αφορά τη μηχανική συμπεριφορά παρατίθεται η Εικ. 3.13 από την οποία μπορούμε να αναφέρουμε για την θλιπτική αντοχή (cold compressive strength-CCS) ότι με τη χρήση υβριδικού αντικροκιδωτικού, η CCS του σκυροδέματος μετά τη διαδικασία σκλήρυνσης έφτασε τις τιμές από 58 έως 65 MPa. Όπως φαίνεται δεν διαφέρει πολύ από την αντοχή του σκυροδέματος με πρόσθετα από τριπολυφωσφορικό νάτριο ή από πολυκαρβοξυλικό αιθέρα (περίπου 55 MPa). Όμως εάν ξηρανθούν στους 110 °C και ψηθούν στους 800-1000 °C η θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος με το υβριδικό αντικροκιδωτικό ήταν το διπλάσιο των άλλων δύο περιπτώσεων (Antonovič et al., 2010).



Εικ. 3.13 Η θλιπτική αντοχή του MMC σκυροδέματος με έναν μουλίτη συσσωμάτωμα : 1-με τριπολυφωσφορικό νάτριο, 2- με πολυκαρβοξυλικό αιθέρα, 3- με υβριδικό αντικροκιδωτικό (Antonovič et al., 2010).

Είδαμε επομένως, ότι με τη χρήση της νανοτεχνολογίας για την κατασκευή πυρίμαχων σκυροδεμάτων, κατά τη διαδικασία σκλήρυνσης του υλικού η νανοδομή διαμορφώνεται έτσι ώστε να προκαθορίζει μια αρκετά αυξημένη θλιπτική και θερμική αντοχή. Καταλήγουμε λοιπόν σε δύο προτάσεις, πρώτον ότι στα πυρίμαχα σκυροδέματα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα συνδετικό υλικό τριών συστατικών, διάλυμα πυριτικού νάτριου, πυριτικό ασβέστιο και τσιμέντο

αργιλικού ασβεστίου (CAC) που προσομοιώνουν τη δημιουργία δομών ενυδάτωσης από νανοσωματίδια. Δεύτερον, η θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος με ένα υβριδικό αντικροκιδωτικό αφού ξηρανθεί στους 110 °C, ψηθεί στους 800-1000 °C και λόγω του σχηματισμού νανοδομών φτάνει τα 110 με 165 MPa, σχεδόν η διπλάσια από αυτή του σκυροδέματος με τριπολυφωσφορικό νάτριο ή με πολυκαρβοξυλικό αιθέρα που έφτασε τα 70 με 90 MPa (Antonovič et al., 2010).

3.8 ΣΥΝΟΨΗ

Εκμεταλλευόμενοι τις ιδιότητες του συνδετικού υλικού του σκυροδέματος στη νανοκλίμακα επιτυγχάνεται η παρασκευή νέων ρευστοποιητών και συνδετικών υλικών που με τη χρήση τους μπορούν να συμβάλλουν σημαντικά στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του τσιμέντου/σκυροδέματος. Αυτό οφείλεται στις τροποποιημένες ιδιότητες που παρουσιάζουν τα στοιχεία αυτά λόγω του μεγάλου όγκου επιφάνειας προς όγκο, γεγονός που εξασφαλίζει αυξημένο ποσοστό χημικών αντιδράσεων που παίζουν σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του τσιμέντου.

4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ

4.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ

Τα διάφορα κατασκευαστικά υλικά όπως είναι το σκυρόδεμα, τα μέταλλα, το γυαλί μπορούν με την εφαρμογή νανοδομημένων επιστρώσεων να αποκτήσουν βελτιωμένες ιδιότητες ή να αναπτύξουν ακόμα και νέες. Με την προσθήκη συγκεκριμένων νανოსωματιδίων σε υλικά έχει προκύψει από μελέτες πως είναι δυνατό να συμβεί αυτό. Έχουν αναπτυχθεί επιστρώσεις ή κονιάματα στα οποία ενσωματώνονται νανοςωματίδια και αποκτούν συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως είναι αυτή του αυτοκαθαρισμού προσφέροντας έτσι καθαρές κατασκευές δίχως να απαιτείται η παρέμβαση του ανθρώπου. Εκτός των κονιαμάτων η τεχνολογία αυτή εφαρμόζεται και σε μια ποικιλία από άλλα υλικά όπως μέταλλα, κεραμικά, πολυμερή ακόμα και σε υφάσματα με αποτέλεσμα την παραγωγή υλικών όπως (Mulenga and Robery, 2010):

Αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες σκυροδέματος.

Αυτοκαθαριζόμενα/ες μπάνια, κουζίνες, νοσοκομεία κλπ.

Αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες προσόψεων.

Αυτοκαθαριζόμενες βαφές.

Αυτοκαθαριζόμενα/ες πλαίσια παραθύρων.

Είναι επίσης διαδεδομένη η φωτοκαταλυτική ιδιότητα που μπορούν να αποκτήσουν τα υλικά ύστερα από την ενσωμάτωση συγκεκριμένων νανοςωματιδίων σε αυτά, με πολύ θετικά αποτελέσματα για το περιβάλλον όπως είναι η μείωση της εσωτερικής ατμοσφαιρικής ρύπανσης ή ακόμα και η βακτηριοκτόνα δράση που προσφέρει την απαλλαγή από μύκητες και βακτήρια. Επιπρόσθετα, κάποια νέα υλικά που προκύπτουν λόγω των ιδιοτήτων αυτών είναι, υλικά με αντίσταση αποχρωματισμού, υλικά με προστασία έναντι των γκράφιτι και υλικά με αντίσταση στη φθορά. Επίσης, υπάρχουν πληροφορίες που αναφέρουν πως με την προσθήκη νανοςωματιδίων αναπτύσσεται μια καινούρια ιδιότητα, αυτή της αυτοδιάγνωσης (self-sensing) φαινόμενο που αναλύεται στο 5^ο κεφάλαιο. Τέλος, γίνεται λόγος για μια περίπτωση εφαρμογής επιστρώσεων για την μηχανική ενίσχυση και προφύλαξη από τη φθορά του περιβάλλοντος, σε ίνες

διάφορων υλικών σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα που είναι πλέον μια διαδικασία ευρέως διαδεδομένη.

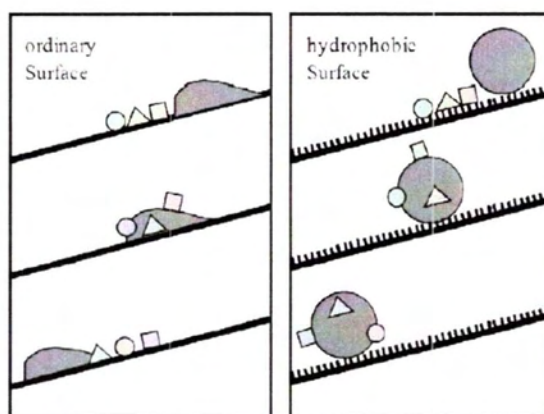
Η εφαρμογή επιστρώσεων έτσι όπως προκύπτει και μελετάται στη ναυοκλίμακα αποτελεί επομένως μία από τις κυριότερες εφαρμογές της ναυοτεχνολογίας στον κλάδο της κατασκευής.

4.2 ΑΥΤΟΚΑΘΑΡΙΖΟΜΕΝΕΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ

Στην περίπτωση λοιπόν των επιστρώσεων ευρεία χρήση γίνεται του TiO_2 λόγω συγκεκριμένων ιδιοτήτων του τις οποίες προσδίδει και στα υλικά στα οποία προστίθεται. Όσον αφορά την ιδιότητα του αυτοκαθαρισμού, το αποτέλεσμα αυτό επιτυγχάνεται όταν μια στρώση λεπτού φωτοκαταλυτικού υμενίου βασιζόμενη σε TiO_2 είναι τοποθετημένη σε μία επιφάνεια και έρχεται σε επαφή με ενεργό οξυγόνο υπό UV ακτινοβολία (Sobolev et al., 2006). Το TiO_2 χρησιμοποιείται σε επιστρώσεις οι οποίες εφαρμόζονται σε τζάμια λόγω της ιδιότητας του να αποστειρώνει και να καταπολεμά την εναπόθεση ακαθαρσιών. Το TiO_2 θα διασπάσει οργανική βρωμιά μέσω ισχυρής καταλυτικής αντίδρασης. Επιπλέον, είναι υδρόφιλο και αντιγράφει πιστά το φαινόμενο του λωτού το οποίο έχει περιγραφεί στην εισαγωγή. Επιτρέπει στο νερό να διασκορπιστεί σε όλη την επιφάνεια και να παρασύρει μακριά τη βρωμιά που έχει νωρίτερα διασπαστεί. Κάποιες άλλες επιστρώσεις που έχουν αναπτυχθεί είναι, η επίστρωση για αντιγκράφιτι, επιστρώσεις που βοηθούν σε θερμικό έλεγχο και επιστρώσεις κατά της αντανάκλασης (Ge and Gao, 2008).

Εκτός από τις εφαρμογές σε τζάμια έχουν γίνει μελέτες πάνω σε κονιάματα που περιέχουν TiO_2 και έχει διαπιστωθεί μείωση της γωνίας επαφής μεταξύ του νερού και της στερεής επιφάνειας σχεδόν 80% εφαρμόζοντας ουσιαστικά και στην περίπτωση αυτή το φαινόμενο του λωτού όπως φαίνεται και στην Εικ. 4.1 που ακολουθεί. Έτσι οι ρύποι που υποβαθμίζουν την κατασκευή απομακρύνονται μέσω του λεπτού στρώματος νερού που δημιουργείται λόγω της υδρόφοβης εξωτερικής επιφάνειας (Mulenga and Robery, 2010). Παρουσιάζεται η απόδοση στοιχείων από τσιμέντο λόγω προσθήκης *nano-TiO₂* για το οποίο έχει αποδειχθεί ότι είναι αποδοτικό στα αυτοκαθαριζόμενα προϊόντα σκυροδέματος παρέχοντας το επιπλέον όφελος ενός καθαρού περιβάλλοντος. Ήδη παράγονται προϊόντα σκυροδέματος με αυτές τις ιδιότητες από διάφορες εταιρείες που

χρησιμοποιούνται στις προσόψεις κτιρίων ή σε υλικά λιθόστρωσης στην Κίνα και στην Ευρώπη.



Εικ. 4.1. Φαινόμενο λωτού (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011).

Η πρώτη εφαρμογή αυτής της ιδιότητας πραγματοποιήθηκε στην εκκλησία “Dives in Misericordia” στη Ρώμη η οποία φαίνεται στην Εικ. 4.2 (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011). Το κτίριο αυτό σχεδιάστηκε από τον αρχιτέκτονα Richard Meyer (χρονιά) και επίσημα άρχισε να λειτουργεί το 2003. Αποτελείται από 346 προεντεταμένα μπλοκς σκυροδέματος από άσπρο τσιμέντο (white cement) και TiO_2 (Cassar et al., 2003 στο Pacheco-Torgal and Jalali, 2011). Παρατηρώντας οπτικά 6 χρόνια μετά την κατασκευή, διαπιστώθηκαν διαφορές σε πολύ μικρό βαθμό στο άσπρο χρώμα των εξωτερικών επιφανειών του σκυροδέματος σε σχέση με το εσωτερικό (Chen J and Poon C, 2009 στο Pacheco-Torgal and Jalali, 2011).

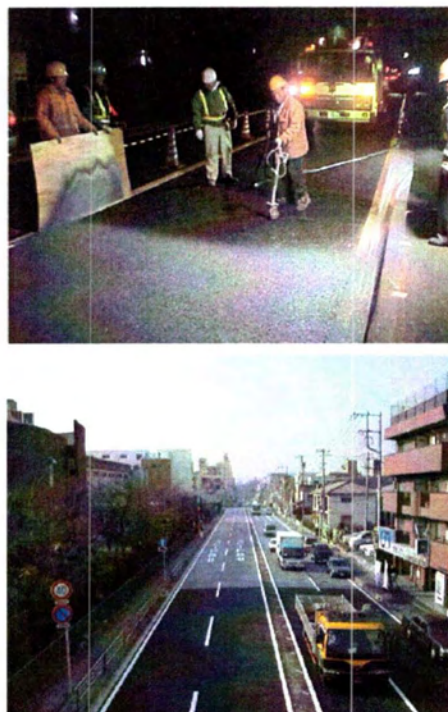


Εικ. 4.2. Εκκλησία «Dives in Misericordia», Ρώμη, Ιταλία(Pacheco-Torgal and Jalali, 2011)

4.3 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ

Έχει επίσης αναφερθεί από τους Zhao & Yang (Zhao and Yang, 2003 στο Pacheco-Torgal and Jalali, 2011) η φωτοκαταλυτική ικανότητα που χρησιμεύει για την μείωση εσωτερικής ατμοσφαιρικής ρύπανσης με χρήση P25 TiO₂ (70% ανατάσιο και 30% ρουτίλιο) με διάμετρο 300 nm και ειδική επιφάνεια 50 m²/g. Έχει αποδειχθεί ότι η φωτοκαταλυτική ικανότητα περιορίζεται από την παρουσία σκόνης, γράσου ή πλαστικής γόμας και επομένως έχει προταθεί να μη τοποθετούνται σε ζώνες πεζών. Οι σοβάδες αυτοί έχουν ήδη εφαρμοσθεί στη Σουηδία, σε κρεβατοκάμαρες και φάνηκε να μειώνουν τις εκπομπές πτητικών οργανικών ουσιών (VOC Volatile Organic Compound) κατά το ένα τρίτο (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011).

Στο πρόγραμμα PICADA (PICADA 2001, στο Pacheco-Torgal and Jalali, 2011) το οποίο στόχευε στην ανάπτυξη αυτοκαθαριζόμενων επιστρώσεων που βασίζονται στο TiO₂ πραγματοποιήθηκαν κάποιες πειραματικές εφαρμογές. Μια τέτοια εφαρμογή αποτελεί το βάψιμο της οροφής υπόγειου παρκινγκ με μπογιά που έχει παραχθεί με χρήση TiO₂. Ύστερα το παρκινγκ σφραγίστηκε προκειμένου να το ρυπάνουν με το καυσαέριο από ένα μόνο αμάξι. Αποδείχτηκε ότι υπήρξε μείωση σε οξείδια του αζώτου λόγω της φωτοκαταλυτικής ικανότητας της μπογιάς της οροφής. Κάποιες άλλες εφαρμογές που αναφέρονται έλαβαν χώρα στη πόλη Μπέργκαμο στην Ιταλία και στο Τόκυο. Στην πρώτη περίπτωση πλακόστρωσαν με μπλοκς που διέθεταν φωτοκαταλυτικές ικανότητες και διαπιστώθηκε περιορισμός των οξειδίων αζώτου (45%) ενώ στη δεύτερη περίπτωση στο Τόκυο χρησιμοποίησαν κάποια μίγματα τσιμέντου που περιείχαν TiO₂ για να επικαλύψουν περιοχές που διασχίζουν δρόμοι και τα αποτελέσματα μιας περιοχής 300 m² επέδειξαν 50-60 mg/ημέρα αποδόμησης μονοξειδίου του αζώτου. Επισημάνθηκε όμως ότι οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, εκτός του νερού και του CO₂, παράγουν και ρύπους που είναι βλαβεροί για την ανθρώπινη υγεία (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011).



Εικ. 4.3 Μείωση της ρύπανσης σε αυτοκινητόδρομο με τη χρήση TiO_2 , φωτοκαταλυτικών υλικών. Με ανοιχτό χρώμα φαίνεται το τμήμα του δρόμου που έχει τοποθετηθεί η επίστρωση (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011).

Ένα τελευταίο πλεονέκτημα της φωτοκαταλυτικής ιδιότητας είναι η βακτηριοκτόνα δράση, που αφορά την απαλλαγή από μύκητες και βακτήρια. Η παρουσία αυτών δημιουργεί προβλήματα στην υγεία των ανθρώπων όπως ακόμα υποβαθμίζει τα κατασκευαστικά υλικά (Zyska, 2001, Santucci et al., 2007, Wiszniewska et al., 2009, Bolashikov and Melikov, 2009 στο Pacheco-Torgal and Jalali, 2011). Από σχετικές μελέτες (Saito et al., 1992 στο Pacheco-Torgal and Jalali, 2011) εξήχθη το συμπέρασμα ότι με την προσθήκη σκόνης TiO_2 με ένα μέσο όρο μεγέθους 21 nm σε μία αποικία βακτηρίων, είναι δυνατό να καταστραφεί όλη η αποικία μέσα σε 60-120 min. Διαπιστώθηκε ότι σωματίδια TiO_2 με μεγαλύτερο μέγεθος περιορίζουν την φωτοκαταλυτική ικανότητα (Huang et al., 2000 στο Pacheco-Torgal and Jalali, 2011), ενώ τα βέλτιστα αποτελέσματα προέκυψαν για συγκέντρωση TiO_2 από 0.01 έως 10 mg/ml. Το μειονέκτημα που έχει να κάνει με τη βακτηριοκτόνα δράση και την φωτοκατάλυση είναι η ανάγκη της UV ακτινοβολίας με μήκος κύματος 200nm και 400 nm. Παρ' όλα αυτά όμως, πρόσφατες έρευνες ανέδειξαν την δυνατότητα ανάπτυξης σύνθετων υλικών με φωτοκαταλυτικές ιδιότητες ακόμα κι αν εκτίθενται στο ορατό φως (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011).

Κάποιες μελέτες αναφέρουν ότι με την προσθήκη nano-TiO₂ πέρα από τις ιδιότητες του αυτοκαθαρισμού και της βακτηριοκτόνου δράσης, βελτιώνεται επίσης η θλιπτική και καμπτική αντοχή και ενισχύει την αντίσταση τριβής του σκυροδέματος (Li et al., 2006, Li et al., 2007 στο Sanchez and Sobolev, 2010). Έχει τέλος βρεθεί ότι γήρανση λόγω ενανθράκωσης μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια της καταλυτικής απόδοσης (Lackhoff et al., 2003 στο Sanchez and Sobolev, 2010).

4.4 ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Κάποιες ατέλειες στην επιφάνεια γυαλιού και άλλων εύθραυστων υλικών μπορούν να προκαλέσουν πολύ μικρότερη τιμή πραγματικής εφελκυστικής αντοχής από αυτήν της θεωρητικής τους. Ως λύση σε αυτό προτείνεται η εφαρμογή επιστρώσεων οι οποίες «θεραπεύουν» τις επιφανειακές ρωγμές και τροποποιούν τις ιδιότητες της επιφάνειας. Σχετικά με αυτό, πραγματοποιήθηκε μια διαδικασία, η οποία αναλύεται παρακάτω, και αφορά την εφαρμογή ενός υβριδικού στρώματος για επικάλυψη (Gao et al., 2007). Το στρώμα αυτό βασίζεται στο συμπολυμερές στυρολίου-βουταδιενίου με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων και/ή νανοσωματίδια αργίλου και χρησιμοποιείται για την επικάλυψη γυαλιού ανθεκτικού σε αλκάλια (alkali resistant glass-ARG) και σε ηλεκτρονικές ίνες γυαλιού (e-glass fibers). Η επικάλυψη αυτή προσφέρει στο υλικό μηχανική ενίσχυση και το προφυλάσσει από τη φθορά του περιβάλλοντος. Και όντως στην πράξη από τα δεδομένα που προέκυψαν υποδεικνύονται σημαντικές βελτιώσεις και στις μηχανικές ιδιότητες και στην αντίσταση έναντι περιβαλλοντικής φθοράς. Με χαμηλά ποσοστά νανοσωλήνων (0,2 κ.β % σε μεγεθος) η αντοχή της «θεραπευμένης» γυάλινης ίνας αυξάνεται έως και κατά 70%. Επιπρόσθετα, δεν παρατηρήθηκε καμία προφανής διακύμανση στην αντοχή των ινών με επικάλυψη νανοαργίλου καθώς υποβλήθηκαν σε αλκαλική προσβολή. Οι καμπύλες προσρόφησης υδρατμών στην επιφάνεια ινών έχουν επίσης αναλυθεί και παρέχονται οι εκτιμήσεις πάνω στις αλλαγές των νανομηχανικών ιδιοτήτων που προκαλούνται στην ίνα. Αποδείχθηκε ότι η προσρόφησης της υγρασίας μειώθηκε με την παρουσία νανοσωματιδίων αργίλου στην επικάλυψη. Εισάγεται στο (Gao

et al., 2007) ένας συντελεστής αποδοτικότητας αυτοεπιδιόρθωσης (healing) και συμπεραίνεται ότι το μέτρο ελαστικότητας της επίστρωσης, το πάχος και η τραχύτητα είναι υπεύθυνα για την μηχανική βελτίωση των ινών (Gao et al., 2007). Πιο αναλυτικά, στην νανοκλίμακα οι επιφανειακές ρωγμές προκαλούν επιπλέον τάσεις στις άκρες των ρωγμών και μπορούν με αυτό τον τρόπο να προκαλέσουν ρηγματώσεις λόγω φθοράς ακόμα και σε χαμηλά επίπεδα τάσεων, ειδικά σε ένα υγρό περιβάλλον. Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα σε αυτές τις περιπτώσεις, εφαρμόζονται σε διάφορες ίνες, επιστρώσεις πολυμερών ώστε να τις προστατεύσουν από τη μηχανική φθορά. Επίσης συμπεριφέρονται και ως εμπόδιο της υγρασίας, η οποία φτάνει την επιφάνεια της ίνας από τον περιβάλλοντα χώρο. Η εφαρμογή επιστρώσεων αποτελεί λοιπόν σημαντική επέμβαση στις ίνες διάφορων υλικών σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα και είναι πλέον ευρέως διαδεδομένη. Τέτοια υλικά είναι οι ίνες γυαλιού στο ενισχυμένο σκυρόδεμα.

Οι πρόσφατοι αναπτυγμένοι νανοσωλήνες άνθρακα, δεν παρουσιάζουν ατέλειες στην επιφάνειά τους και χαρακτηρίζονται από το υψηλό μέτρο του Young και την υψηλή εφελκυστική αντοχή. Ακόμα όμως δεν έχει επιτευχθεί η αποτελεσματική χρήση των μηχανικών ιδιοτήτων τους σε σύνθετα υλικά. Έως σήμερα, η υψηλότερη αντοχή και μέτρο του Young που αναφέρονται είναι σχετικά απογοητευτικά, 1,8- 3,2 GPa και 40 GPa αντίστοιχα (Vigolo et al., 2000, Vigolo et al., 2002, Dalton et al., 2004 στο Gao et al., 2007). Ως εκ τούτου, η εξεύρεση κατάλληλης διασποράς των νανοενισχυτικών ώστε να αυξηθεί η συγκέντρωση του όγκου, περιορισμένο από τη χημική αδράνεια και των αλληλεπιδράσεων van der Waals, δεν επαρκεί για την παραγωγή υλικών υψηλής ποιότητας.

Στην πορεία θα αναλυθεί η περίπτωση που οι ατέλειες επιφανειών αντιμετωπίζονται με τη συμβολή κάποιων υλικών με εξαιρετικές ιδιότητες. Ειδικά η εφαρμογή τους σε ίνες σημαίνει την προστασία τους από αλκάλια, οξέα και υγρασία και με αυτό τον τρόπο βελτιώνονται και οι μηχανικές τους ιδιότητες. Με τη χρήση λιγότερο από 0,5 κ.β % νανοσωλήνων σε επιστρώσεις για την εφαρμογή τους σε κοινές ίνες γυαλιού πραγματοποιείται ενίσχυση έως και κατά 60% και χωρίς να εμφανίζεται προφανής διακύμανση του μέτρου ελαστικότητας. Οι μηχανικές ιδιότητες στην γυάλινη ίνα με την επικάλυψη είναι ίσες ή και υψηλότερες από τις αντίστοιχες των συγκεντρωμένων δεματιών νανοσωλήνων. Πρόσφατες προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής έδειξαν ότι η συγκέντρωση των

τάσεων στο άκρο της εγκοπής μειώνεται σημαντικά λόγω της παρουσίας των νανοσωματιδίων (Tyagi et al., 2004 στο Gao et al., 2007). Τα αποτελέσματα αυτά οδηγούν στην ανάπτυξη συστημάτων κατασκευής, τα οποία να είναι αυτοθεραπευόμενα, όπου οι διασκορπισμένοι νανοσωλήνες σε μία πολυμερή μήτρα μπορούν να μετακινηθούν και να παραμείνουν σε μια αναπτυσσόμενη ρωγμή στην διεπιφάνεια μεταξύ του πολυμερούς και του υαλώδους στρώματος (Gupta et al., 2006 στο Gao et al., 2007). Το μέγεθος των μεταλλικών σωματιδίων (mineral particles), τα οποία αποτελούνται από αδιάλυτες πρωτεΐνες κερατίνης και μεταλλικά εξασφαλίζει τη βέλτιστη αντοχή και μέγιστη αντοχή σε ελαττώματα (Gao et al., 2003 στο Gao et al., 2007). Καθώς το μέγεθος των δομών συρρικνώνεται στην νανοκλίμακα παρατηρείται μια αλλαγή στον μηχανισμό της ρηγμάτωσης από τη κλασσική γραμμική ελαστική μηχανική ρηγμάτωσης, στην ομοιογενή αστοχία δίχως συγκέντρωση τάσεων στο άκρο της ρωγμής και η δομή καθίσταται ανεπηρέαστη σε ρηγματώσεις που προϋπήρχαν (Gao et al., 2003 στο Gao et al., 2007).

4.5 ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΥΓΡΑΣΙΑ

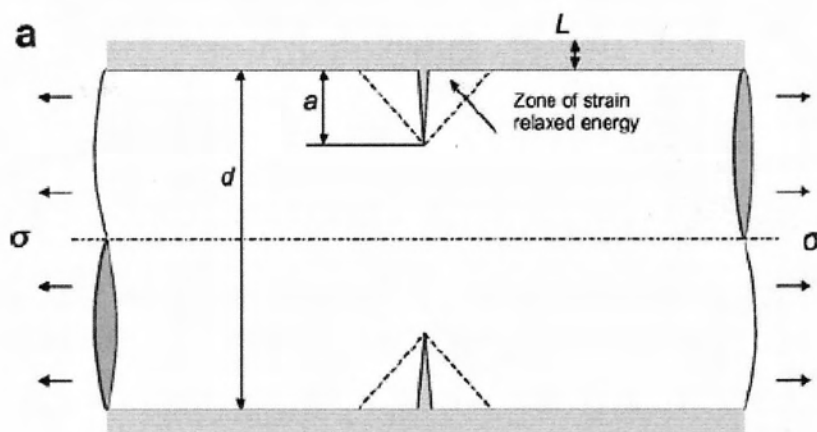
Οι επιστρώσεις αποτελούν μια διαδεδομένη μέθοδο ώστε να εξασφαλιστεί προστασία από την φθορά και στη συνέχεια να βελτιωθεί η διάρκεια ζωής των τεχνικών έργων. Το νερό αποτελεί την κύρια αιτία διόγκωσης, απώλειας της πρόσφυσης, υποβάθμισης των μηχανικών ιδιοτήτων και της έναρξης της διαδικασίας διάβρωσης. Βάσει του (Gao et al., 2007) εφαρμόστηκε μια επίστρωση στυρολίου-βουταδιενίου σε επιφάνεια γυαλιού ανθεκτικού σε αλκάλια ως φράγμα από τη φθορά του περιβάλλοντος. Αυτό κατακράτησε τις αλκαλικές ομάδες της τσιμεντοειδούς μήτρας και επέδειξε αποτελεσματική αντίσταση έναντι της φθοράς λόγω αλκαλίων (Gao et al., 2004 στο Gao et al., 2007). Αναγνωρίστηκε ευρέως ότι πολυμερή νανοαργιλικά σύνθετα διαθέτουν εξαιρετική ικανότητα να λειτουργούν ως φράγμα και να μειώνουν την διαπερατότητα σε υγρασία και αέρια (Yano et al., 1993, Lan et al., 1994 στο Gao et al., 2007). Η διαπερατότητα υγρασίας εξαρτάται στον τύπο του πολυμερούς, την περιεκτικότητα των νανοσωματιδίων αργίλου, την αναλογία των διαστάσεων και τον βαθμό διασποράς στα πυριτικά στρώματα όπως και η προσκόλληση της διεπιφάνειας. Αποδείχθηκε ότι η διάχυση του νερού μειώνεται αυξάνοντας την περιεκτικότητα

της αργίλου. Παρατηρήθηκε να μειώνεται στη μισή τιμή του σε καθαρό βινυλεστέρα με μόνο 1% κ.β αργίλου, ενώ το ποσοστό απορρόφησης νερού μειώθηκε κατά περίπου 40% για σύνθετα νανοσωματιδίων αργίλου-πολυαμιδίου συγκρινόμενο με το σκέτο πολυμερές (Okada et al., 1990 στο Gao et al., 2007). Μια μείωση 50-80% της απορρόφησης νερού παρατηρήθηκε για εποξειδικά και πολύ -σίγμα-καπρολακτόνη με νανοσωματίδια αργίλου σύνθετα (poly-s-caprolactone) (Kim et al., 2005, Messersmith and Giannelis, 1995 στο Gao et al., 2007). Όσον αφορά την εφαρμογή των ιδιοτήτων του φράγματος της υγρασίας την νανοςύνθετης επικάλυψης σε ίνα γυαλιού και την επίδραση της ανθεκτικότητας της ίνας έναντι αλκαλίων δεν έχουν ακόμα αξιοποιηθεί (Gao et al., 2007).

4.6 ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ ΚΑΤΑ ΤΩΝ ΡΩΓΜΩΝ

Προκειμένου να ενισχυθεί η ανθεκτικότητα έναντι της φθοράς λόγω υγρασίας και άλλων περιβαλλοντικών συνθηκών και επίσης να «θεραπευτούν» ρωγμές στην νανοκλίμακα της επιφάνειας στο (Gao et al., 2007) αναφέρεται μια υβριδική προσέγγιση για τα συστήματα των επιστρώσεων. Ίνες γυαλιού επικαλύπτονται από διαφορετικές στρώσεις ενεργοποιημένων οξειδίων του πυριτίου (functionalized layered clay silicates) ή νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων με νανοδομημένο πολυμερές. Η εφαρμογή αυτή ενισχύει την διάρκεια ζωής του υλικού όπως επίσης και τις μηχανικές ιδιότητες των ινών και των σύνθετων.

Η κρίσιμη ρωγμή που ελαττώνει την αντοχή των ινών βρίσκεται συνήθως στην επιφάνειά τους. Επομένως, η συμπεριφορά της ρηγματωμένης κατάστασης επηρεάζεται σημαντικά από την μεταβολή των ιδιοτήτων της επιφάνειας. Στο (Gao et al., 2007) αναπτύχθηκε ένα απλό μηχανικό μοντέλο το οποίο βασίζεται στο μηχανική θραύσης κατά Griffith ώστε να εκτιμηθεί κατά προσέγγιση η αντοχή της ίνας με επίστρωση. Θεωρώντας μια ίνα με επίστρωση που φορτίζεται εφελκυστικά και στην οποία δημιουργείται μια λεπτή περιμετρική ρωγμή όπως φαίνεται στην Εικ. 4.4 (Gao et al., 2007).



Εικ. 4.4. Η ίνα με την επικάλυψη και την επιφανειακή ρωγμή (Gao et al., 2007).

Με την εμφάνιση της ρωγμής η ενέργεια παραμόρφωσης απελευθερώνεται σε έναν παρακείμενο όγκο του υλικού στη ρωγμή. Υποθέτοντας ότι αυτός ο όγκος σχηματίζει ένα κωνικό δακτύλιο που δημιουργεί γραμμές που φαίνονται ως οι διακεκομμένες γραμμές της Εικ.14 . και που το ύψος τους είναι ανάλογο του μήκους της ρωγμής. Επιπλέον, η ενέργεια καταναλώνεται μέσω του σχηματισμού νέων επιφανειών και της παραμόρφωσης των επιστρώσεων λόγω του περιορισμού της ελαστικότητας. Βάσει της ισορροπίας της ενέργειας, η αντοχή της ίνας με επικάλυψη εκφράζεται ως:

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2\gamma E_f}{(B\alpha^* - \frac{L(1+L/d)E_c}{E_f})}}$$

όπου γ η επιφανειακή ενέργεια θραύσης και β ο σταθερός συντελεστής αναλογίας. Τα E_f και E_c είναι τα μέτρα του Young της ίνας και της επικάλυψης αντίστοιχα. Στον τύπο χρησιμοποιήθηκε για το μήκος της ρωγμής ο συντελεστής α^* αντί για a προκειμένου να ληφθούν υπόψη γεωμετρικές επιρροές από επιφανειακά ελαττώματα που προκύπτουν είτε από επιστρώσεις που γεμίζουν την άκρη της ρωγμής, είτε λόγω της επιφανειακής τραχύτητας. Στην περίπτωση που η ρωγμή καλύπτεται με επιστροφή το α^* μειώνεται, δηλαδή $\alpha^* < a$. Σε αντίθεση με την περίπτωση υψηλής επιφανειακής τραχύτητας όπου $\alpha^* > a$. Αυτό συνεπάγεται ότι η καλή επιστροφή αποτελεί προϋπόθεση για αύξηση της αντοχής. Η κρίσιμη

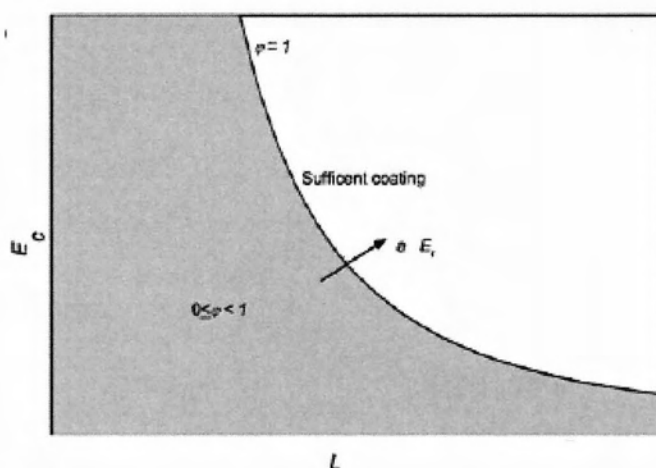
εφελκυστική τάση της ίνας with a surface flaw σ_f επηρεάζεται σημαντικά από το μέτρο ελαστικότητας της επίστρωσης και το πάχος της. Παρουσιάζεται στο (Gao et al., 2007) ένας αδιάστατος συντελεστής απόδοσης της επιδιόρθωσης ϕ , ως ένδειξη του πότε η ίνα είναι επαρκώς επιστρωμένη και κατά πόσο η επίδραση της ενίσχυσης υποβαθμίζεται λόγω περιβαλλοντικής διάβρωσης.

$$\phi = \frac{L(1 + L/d)E_c}{\beta\alpha^*E_f}$$

Στην πορεία δίνεται μια σχέση που συνδέει τον λόγο βελτίωσης της αντοχής η με τον συντελεστή απόδοσης της επιδιόρθωσης:

$$\eta = \frac{\sigma_f - \sigma_o}{\sigma_o} = \frac{1}{\sqrt{1-\phi}} - 1$$

όπου $\sigma_o = (2\gamma E_f / \beta\alpha^*)^{1/2}$ είναι η αντοχή της ίνας χωρίς την επίστρωση. Ο συντελεστής ικανοποιητικής επιδιόρθωσης διακυμαίνεται από το μηδέν έως τη μονάδα, αντιπροσωπεύοντας συνθήκες από αυτή της χωρίς επίστρωση/μη ικανοποιητικής επιδιόρθωσης έως αυτή της αποδοτικής επιδιόρθωσης (Gao et al., 2007) όπως συνοψίζεται και στην Εικ. 4.5.



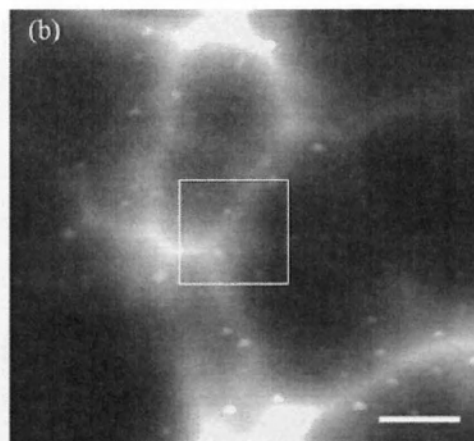
Εικ. 4.5. Συσχέτιση της επίστρωσης, της ρωγμής και των ιδιοτήτων της ίνας για αποδοτική επιδιόρθωση. Η ίνα φορτίζεται με εφελκυστική τάση σ και η περιμετρική ρωγμή της επιφάνειας με μήκος α αντιπροσωπεύει μια αρχική ρωγμή.

Η διάμετρος της ίνας και το πάχος της επίστρωσης συμβολίζονται ως d και L , αντίστοιχα, όπου a και L είναι πολύ μικρότερα του d (Gao et al., 2007).

Πιο συγκεκριμένα, όσο πιο λεπτή η στρώση της επικάλυψης και μεγαλύτερη η τραχύτητα των επικαλύψεων, τόσο πιο μεγάλη η τιμή του ϕ και η εφελκυστική αντοχή της ίνας. Από την άλλη μεριά, όσο μεγαλύτερο το μέγεθος των ελαττωμάτων και μεγαλύτερη η δυσκαμψία της ίνας (βλ. το βέλος στην Εικ.15) για αποτελεσματική επιδιόρθωση, τόσο πιο λεπτές και δυσκαμπτες επικαλύψεις απαιτούνται. Αυτό σημαίνει ότι υψηλή αντοχή είναι δυνατόν να επιτευχθεί σε μια ίνα με επιφανειακά ελαττώματα όταν ο συντελεστής απόδοσης της επιδιόρθωσης τείνει στη μονάδα (Gao et al., 2007).

Όσον αφορά την πειραματική εργασία των L. Gao, E. Mäder, R. Plonka τα δείγματα των ινών γυαλιού ανθεκτικών σε αλκάλια που χρησιμοποιήθηκαν είχαν διάμετρο 17 μm . Για τους σκοπούς της εργασίας αυτής εφαρμόστηκαν επικαλύψεις επιφανειών χρησιμοποιώντας δύο είδη συμπολυμερούς βουταδιενίου στυρολίου ή ένα εμπορικό self-cross-linking styrene butadiene copolymer. Ομοίως, επικαλύψεις εφαρμόστηκαν και σε e-glass ίνες διαμέτρου 20-23 μm με λιγότερο από 0,5 % κ.β. νανοσωλήνες στην επικάλυψη. Τα οργανικά σωματίδια αργίλου in maleic anhydride-grafted polypropylene μεγέθους περίπου 60-130 nm είναι διάσπαρτα στο διάλυμα που λαμβάνεται. Τοποθέτησαν τις ίνες σε επιλεγμένο υψηλής συγκέντρωσης υδατικό αλκαλικό διάλυμα στους 20 °C για επτά μέρες, το οποίο αποτελεί την πιο διαβρωτική συνθήκη για την επιφάνεια της ίνας (Gao et al., 2007).

Η Εικ. 4.6 δείχνει ότι η μορφολογία της ρηγματωμένης επιφάνειας του υμενίου με άργιλο ύστερα από αλκαλική επεξεργασία αποτελείται από πολλά παρόμοια σωματίδια που μοιάζουν στο σχήμα. Το πάχος που μετρήθηκε και το εκάρσιο μέγεθος των σωματιδίων είναι 6 και 80 nm αντίστοιχα, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι οι στρώσεις πυριτίου της αργίλου είναι αλληλοεπικαλυπτόμενες. Αυτές οι πλάκες αργίλου παρέχουν επιφάνειες υψηλής επαφής με την πολυμερική μήτρα (Gao et al., 2007).



Εικ. 4.6. Η ρηγματωμένη επιφάνεια της επικάλυψης με άργιλο ύστερα από επεξεργασία με αλκάλια.

Η επικάλυψη που περιέχει νανοσωματίδια αργίλου διαθέτει χαμηλότερες τιμές προσρόφησης όπως και αποπροσρόφησης από ότι η επικάλυψη δίχως άργιλο σε όλο το φάσμα της σχετικής πίεσης, ειδικά σε υψηλή σχετική πίεση, γεγονός που υποδηλώνει ότι η επικάλυψη με άργιλο προσροφά λιγότερο νερό (Gao et al., 2007).

Επίσης, σημειώθηκε σημαντική μείωση της χαρακτηριστικής ενέργειας προσρόφησης για την επικάλυψη με νανοάργιλο. Χαρακτηριστικά, η επικάλυψη χωρίς άργιλο παρουσίασε τιμή ενέργειας προσρόφησης 10,99 J/mol ενώ η επικάλυψη με νανοάργιλο 5,92 J/mol. Η αύξηση του όγκου των πόρων αποδίδεται στις μεγάλες περιοχές διεπαφών αργίλου με άργιλο και άργιλο με το πολυμερές (Gao et al., 2007).

Συνολικά, σημειώνεται ότι η επίστρωση που περιέχει νανοάργιλο είναι αρκετά ανθεκτική στα αλκάλια λόγω διάφορων φυσικο-χημικών μηχανισμών. Ένας αριθμός από πειραματικές και θεωρητικές μελέτες πάνω σε πολυμερές υμένιο που περιέχει άργιλο υπέδειξε σημαντική μείωση της ενδογενούς διαπερατότητας. Για παράδειγμα, η διάχυση του νερού μειώθηκε στο μισό της τιμής του στο καθαρό πολυμερές. Δεδομένου ότι μια στρώση επηρεάζει τόσο τη διάχυση και προσρόφηση, ένας μηχανισμός που προτείνεται για την βελτιωμένη ιδιότητα ανθεκτικότητας σε αλκάλια είναι να διατηρούν τα σωματίδια αργίλου τα μόρια νερού και να μειώνουν την προσρόφηση υγρασίας και την συγκέντρωσή της στην επικάλυψη και στην διεπιφάνεια ίνας/επικάλυψης (Gao et al., 2007).

Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες της ίνας και συγκεκριμένα την εφελκυστική αντοχή της, είτε στην περίπτωση προσθήκης νανοσωλήνων, είτε στην περίπτωση ίνας γυαλιού με επίστρωση που περιέχει νανοσωματίδια αργίλου και την καθιστά ανθεκτική στα αλκάλια τα αποτελέσματα έδειξαν βελτίωση και για τις δύο περιπτώσεις. Η αντοχή της ίνας αυξήθηκε κατά 25% για την περίπτωση (at an organoclay loading of 1 wt%) και αύξηση μέχρι και 70% στην περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων με μόνο 0,2% κ.β (Gao et al., 2007).

Επομένως, καταλήγουμε πως με τη χρήση χαμηλών ποσοστών νανοενισχυτικών, οι κλασικές ίνες γυαλιού επιδεικνύουν σημαντική βελτίωση και όσον αφορά την ανθεκτικότητα στη διάβρωση από το περιβάλλον και συγκεκριμένα έναντι αλκαλίων και όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, όπου σημειώνεται εξαιρετική αύξηση της εφελκυστικής αντοχής της ίνας.

4.7 ΣΥΝΟΨΗ

Η νανοτεχνολογία παρέχει σημαντικές δυνατότητες για χρήση επιστρώσεων με εφαρμογές σε καταστάσεις όπως αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες, αύξηση της αντοχής, τόσο της μηχανικής όσο και της έκθεσης σε περιβαλλοντικές επιδράσεις. Η χρήση νέων υλικών μπορεί να οδηγήσει σε μείωση των εργασιών συντήρησης και στην μακροβιότητα των κατασκευών ειδικά σε περιπτώσεις που οι εργασίες συντήρησης είναι δύσκολες λόγω της μορφολογίας της κατασκευής. Επίσης επιστρώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για τη μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης, αποδομώντας μια σειρά ρύπων.

5^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΗ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΙΚΩΝ ΕΛΕΓΧΩΝ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρακολούθηση της κατάστασης της κατασκευής είναι πολύ σημαντική καθώς επιτρέπει τον περιοδικό έλεγχο της «υγείας» της κατασκευής, τη λήψη προληπτικών μέτρων κλπ. Στην κατεύθυνση αυτή η νανοτεχνολογία συμβάλλει σε δύο μεγάλες γενικές κατευθύνσεις. Η πρώτη αφορά τη χρήση μικρο και νανο-ηλεκτρομηχανικών συστημάτων (MicroElectrical Mechanical Systems-MEMS) και (NanoElectrical Mechanical Systems-NEMS), η οποία επιτρέπει την κατασκευή μικροσκοπικών αισθητήρων που μπορούν να ενσωματωθούν στην κατασκευή. Η άλλη κατεύθυνση αφορά την χρήση νανοϋλικών των οποίων η κατάλληλη εκμετάλλευση των ιδιοτήτων τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση μεταβολών στην κατάσταση της κατασκευής.

5.2 MEMS-NEMS

Στη δεκαετία του '60, παρατηρήθηκε ότι η παράταξη μεγάλου αριθμού μικροσκοπικών κρυσταλλολυχνιών σε ένα ενιαίο τσιπ, είχε σαν συνέπεια τη βελτίωση της απόδοσης, λειτουργίας και αξιοπιστίας και την ταυτόχρονη μείωση του κόστους και όγκου των μικροηλεκτρονικών κυκλωμάτων. Αυτή η παρατήρηση στάθηκε η αρχή της τάσης σμίκρυνσης στα ολοκληρωμένα κυκλώματα. Μέσω της ηλεκτρονικής παρέχονται οι «εγκέφαλοι» για τα προηγμένα συστήματα και προϊόντα, με την μικρομηχανική παρέχονται οι αισθητήρες και ενεργοποιητές που συνδέουν τον «εγκέφαλο» με τον εξωτερικό κόσμο. Ο όρος MEMS, για τα μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα, διαμορφώθηκε στη δεκαετία του '80 στις ΗΠΑ, για να περιγράψει νέα, περίπλοκα μηχανικά συστήματα σε ένα τσιπ, όπως για παράδειγμα οι ηλεκτρικές μηχανές μικροϋπολογιστών. Σήμερα ο όρος MEMS περιλαμβάνει κάθε μικροσκοπική συσκευή με μια μηχανική λειτουργία, η οποία μπορεί να κατασκευασθεί μαζικά (Χαριτίδης 2005).

Το πεδίο των MEMS περιλαμβάνει τα μικρομηχανικά τμήματα, τα συστήματα ολοκλήρωσης ή μικροσυναρμολόγησης (micro assembly) ηλεκτρονικών στο ίδιο

υπόστρωμα ή συσκευασία (packaging), για την επίτευξη λειτουργικών συστημάτων υψηλής απόδοσης (Χαριτίδης 2005).

Μικροηλεκτρομηχανικό σύστημα είναι ένα έξυπνο μικροσκοπικό σύστημα που περιλαμβάνει αισθητήριο ανίχνευσης, κύκλωμα επεξεργασίας ή/και δυνατότητα ανάδρασης. Μπορεί να συνδυάζει δύο ή περισσότερες λειτουργίες: ηλεκτρική, μηχανική, μαγνητική ή άλλες, ολοκληρωμένες στο ίδιο υπόστρωμα ή υπό μορφή υβριδικού πολυκυκλώματος (Microsystems in the 4th Framework Programme, IT, 1996 περιέχεται στο Χαριτίδης 2005).

Τα MEMS διακρίνονται για τις μικρές τους διαστάσεις, προσφέροντας κατά συνέπεια ελκυστικά χαρακτηριστικά όπως το μειωμένο μέγεθος και βάρος και η βελτιωμένη ταχύτητα και ακρίβεια έναντι των αντίστοιχων μακροσκοπικών διατάξεων και συστημάτων. Οι διαστάσεις των περισσότερων συσκευών MEMS κυμαίνονται από μερικά μm ως εκατοντάδες μm και πάχος από $<1\mu\text{m}$ μέχρι μερικές δεκάδες μm , ανάλογα με την τεχνική κατεργασίας που υιοθετείται (Χαριτίδης 2005).

Ο τομέας των MEMS έχει επεκταθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια. Δεδομένου ότι η τεχνολογία επεξεργασίας των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων συνεχίζει να επεκτείνεται στην περιοχή $<\mu\text{m}$ και στην νανοκλίμακα (nm), μια σειρά νανοηλεκτρομηχανικών (nanoelectromechanical) συστημάτων (NEMS) προβλέπονται για το κοντινό μέλλον. Οι μηχανικές συσκευές και συστήματα στη νανοκλίμακα που ενσωματώνονται στα νανοηλεκτρικά θα ανοίξουν έναν μεγάλο αριθμό νέων ερευνητικών περιοχών στην επιστήμη και την εφαρμοσμένη μηχανική (Χαριτίδης 2005).

Όσον αφορά το κομμάτι της κατεργασίας των MEMS, κυριαρχείται από τις επίπεδες τεχνικές επεξεργασίας, οι οποίες έχουν τις ρίζες τους στην επεξεργασία ολοκληρωμένων κυκλωμάτων πυριτίου (Si- IC). Η επίπεδη προσέγγιση και η ισχυρή εξάρτηση από το πυρίτιο λειτούργησαν ικανοποιητικά στα πρώτα έτη ανάπτυξης των MEMS, δεδομένου ότι πολλά από τα εργαλεία και τις μεθοδολογίες κατεργασίας είναι κοινά με τις κατεργασίες των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και μπόρεσαν να χρησιμοποιηθούν άμεσα στην κατεργασία των συσκευών. Οι περιοχές εφαρμογής των MEMS συνεχίζουν ολοένα και αυξάνονται και επομένως αυτές οι νέες εφαρμογές θα απαιτήσουν και νέα υλικά, γεγονός που

θέτει μια σημαντική πρόκληση εάν απαιτείται ολοκλήρωση με την τεχνολογία μικροηλεκτρονικής πυριτίου (Χαριτίδης 2005).

Συνεχίζοντας με το κομμάτι της συσκευασίας, οι συσκευές MEMS απαιτούν εγγενώς την αλληλεπίδραση με το περιβάλλον και δεδομένου ότι κάθε εφαρμογή έχει κατά κάποιο τρόπο ένα μοναδικό περιβάλλον, η τυποποίηση (standardization) της συσκευασίας γίνεται εξαιρετικά δύσκολη. Αυτή η έλλειψη τυποποίησης τείνει να αυξήσει τις δαπάνες που συνδέονται με τη συσκευασία, καθιστώντας τα MEMS λιγότερο ανταγωνιστικά σε σχέση με τις εναλλακτικές προσεγγίσεις. Επιπλέον, η συσκευασία μπορεί να προκαλέσει μείωση της απόδοσης των MEMS, ειδικά για τις συσκευές MEMS που απαιτούν την προστασία από ορισμένες περιβαλλοντικές συνθήκες. Η συσκευασία μπορεί να προκαλέσει την υποβάθμιση της απόδοσης των MEMS, ειδικά στις καταστάσεις όπου το περιβάλλον ασκεί μηχανικές πιέσεις στη συσκευασία, η οποία οδηγεί σε μακροπρόθεσμη μείωση της απόδοσης των συσκευών. Για να αντιμετωπισθούν πολλά από αυτά τα ζητήματα, ο σχεδιασμός της συσκευασίας επιπέδων υποστρωμάτων (wafers) που προσαρμόζονται στη συσκευή θα πρέπει να προχωρήσει (Χαριτίδης 2005).

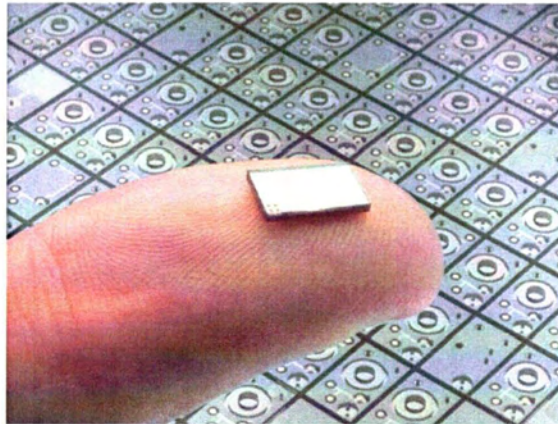
Στην πορεία γίνεται μια ονομαστική αναφορά των διατάξεων των αισθητήρων που υπάρχουν (Χαριτίδης 2005). Είναι:

1. Οι αισθητήρες πίεσης.
2. Οι αδρανειακοί αισθητήρες.

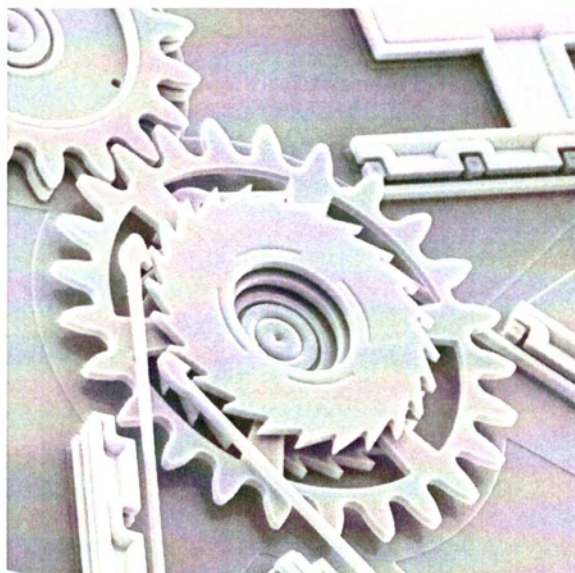
Τυπικό παράδειγμα της δυναμικής των MEMS αποτελούν τα επιταχυνσιόμετρα MEMS. Ως παράδειγμα μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τα επιταχυνσιόμετρα που αντικαθιστούν πλέον τα συμβατικά επιταχυνσιόμετρα σε συστήματα αερόσακων πρόσκρουσης στα αυτοκίνητα. Η συμβατική προσέγγιση χρησιμοποιεί ογκώδη επιταχυνσιόμετρα που τοποθετούνται στο μέτωπο του αυτοκινήτου με χωριστά ηλεκτρονικά κοντά στον αερόσακο, λύση που κοστίζει πάνω από 50 Euro. Από την άλλη η τεχνολογία MEMS έχει πετύχει να ενσωματώσει το επιταχυνσιόμετρο και τα ηλεκτρονικά σε ένα ενιαίο τσιπ πυριτίου με κόστος από 5- 10 Euro, να μειώσει το μέγεθος και το βάρος της διάταξης και να αυξήσει την αξιοπιστία.

3. Τα οπτικά MEMS.
4. Τα MEMS διακόπτες.

Στις Εικ. 5.1 και 5.2 διακρίνεται το αξιοπρόσεκτο μικρό μέγεθος και η πολυπλοκότητα της τεχνολογίας αυτών των ηλεκτρονικών συστημάτων.



Εικ. 5.1 Παράδειγμα τεχνολογίας μικροηλεκτρομηχανικών συστημάτων.



Εικ. 5.2 Παράδειγμα τεχνολογίας μικροηλεκτρομηχανικών συστημάτων.

Τα μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα-MEMS διαθέτουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών στις νέες τεχνολογίες. Αυτό δικαιολογείται από τα εξής πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν.

Κατ' αρχάς, οι περισσότερες συσκευές MEMS κατασκευάζονται μαζικά, επιτρέποντας χιλιάδες ή ακόμα και εκατομμύρια συσκευές να κατασκευασθούν

ταυτόχρονα με μειωμένο κόστος. Οι μεγάλοι αριθμοί συσκευών MEMS που λειτουργούν παράλληλα παρέχουν νέες δυνατότητες και ανοίγουν νέες ευκαιρίες στις βιομηχανίες για νέα προϊόντα ή για βελτίωση ήδη υπαρχόντων.

Ένα άλλο προνομιούχο χαρακτηριστικό των συσκευών αυτών είναι το μέγεθός τους, που τους επιτρέπει να είναι κατάλληλα για προϊόντα όπου μικροσκοπικές συσκευές δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Σε συνδυασμό και με την υψηλή απόδοσή τους σε αυτή την κλίμακα καθίστανται ασυναγώνιστα.

Όσον αφορά την απόδοση τους, η λειτουργία στην μικροκλίμακα παρέχει πολλά πλεονεκτήματα στο θέμα αυτό. Για παράδειγμα, η μικρή μάζα συσκευών MEMS τους επιτρέπει να ενεργούν γρηγορότερα από συμβατικές μηχανικές συσκευές, οδηγούν σε γρηγορότερους διακόπτες ή σε υψηλότερης ακρίβειας αισθητήρες.

Επιπρόσθετα, το μικρό μέγεθος των συσκευών MEMS οδηγεί σε μικρή κατανάλωση ισχύος.

Πολλές συσκευές MEMS παρέχουν σημαντικά υψηλότερη αξιοπιστία από τα αντίστοιχα συμβατικά συστήματα. Οι συσκευές MEMS κατασκευάζονται συνήθως ως ενιαία μονολιθική δομή. Για να ενισχυθεί περαιτέρω η αξιοπιστία οι συσκευές MEMS «σφραγίζονται» σε ελεγχόμενο περιβάλλον που αποτρέπει τη διάβρωση και τη σκόνη και δεν απαιτούν λιπαντικά, ψυκτικά μέσα, συντήρηση. Οι συσκευές MEMS μπορούν να αυτό-ρυθμιστούν και τα πολλαπλά αντίγραφα σε ένα τσιπ μπορούν να παρέχουν επιπλέον ασφάλεια.

Αναμφίβολα σημαντικό είναι το όφελος της μείωσης του βάρους. Η αντικατάσταση των μακροσκοπικών συσκευών με MEMS παρέχει την ουσιαστική μείωση βάρους, γεγονός που προσφέρει ευκολία στα φορητά ηλεκτρονικά.

Τέλος, ο συνδυασμός της προηγμένης ηλεκτρονικής και των MEMS στο ίδιο τσιπ παρουσιάζει ένα πλήθος σημαντικών επιδόσεων. Η απόδοση MEMS μπορεί να ενισχυθεί χρησιμοποιώντας ηλεκτρονική ανατροφοδότηση και έλεγχο, δηλαδή οι ηλεκτρονικές συσκευές μπορούν να αποκτήσουν νέες δυνατότητες και λειτουργίες όταν συνδέεται με MEMS. Είναι εφικτό ένα ευρύ φάσμα νέων έξυπνων συσκευών και συστήματα σε ένα τσιπ.

5.3 MEMS-NEMS ΣΤΗΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΟΥ ΠΟΛΙΤΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ

Πιο κοντά στα θέματα Πολιτικού Μηχανικού, η λειτουργική ασφάλεια των δομικών κατασκευών τίθεται σε κίνδυνο έχοντας να αντιμετωπίσει τη διαρθρωτική υποβάθμιση λόγω φθορών και βλαβών, όπως για παράδειγμα τη διάβρωση και τη ρηγμάτωση λόγω φόρτισης, πίεσης, θερμοκρασίας, χημικών ουσιών και άλλων αιτιών. Η παρακολούθηση της υγείας της κατασκευής μέσω αισθητήρων, οι οποίοι ενσωματώνονται στο έργο κατά τη διαδικασία κατασκευής του, προτείνεται στους μηχανικούς ως η λύση προκειμένου να γίνεται ο εντοπισμός της δομικής υποβάθμισης (Lynch et al., 2009). Η ιδιότητα αυτή επιτυγχάνεται με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων νανοσωλήνων άνθρακα όπου αυξάνεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα των πολυμερών σύνθετων και είναι δυνατόν να εντοπιστούν ρωγμές και όποιες φθορές (Mulenga and Robery, 2010).

Τοποθετούνται σε συγκεκριμένα σημεία της κατασκευής δημιουργώντας ένα δίκτυο από νανοαισθητήρες. Η κατασκευή αυτή μπορεί να είναι ένα πεζοδρόμιο προκειμένου να ελέγχεται η φθορά και η ρηγμάτωση. Αναφερόμενοι λοιπόν στις έξυπνες κατασκευές (smart structures), θεωρούμε αυτές που μπορούν από μόνες τους να παρακολουθήσουν την κατάστασή τους, να ανιχνεύσουν επικείμενη αστοχία, να ελέγχουν τις ζημιές και βλάβες και να μπορούν να προσαρμοστούν στο μεταβαλλόμενο περιβάλλον (Mulenga and Robery, 2010). Άλλα παραδείγματα είναι οι έξυπνοι πλίνθοι (τούβλα), οι οποίοι είναι απλοί πλίνθοι ενσωματωμένοι με αισθητήρες, μικροεπεξεργαστές, πομπούς κλπ. προκειμένου να μετρηθεί και να μεταδοθεί η θερμοκρασία, δονήσεις και μετακινήσεις των κτιρίων στα οποία έχουν ενσωματωθεί. Οι έξυπνες ίνες είναι απλές οπτικές ίνες των οποίων οι επιφάνειες είναι κατάλληλα τροποποιημένες ώστε σε επιλεγμένα χρονικά διαστήματα να μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά της μετάδοσης φωτός σε αυτά τα σημεία, έτσι αυτά τα σημεία αποτελούν μικρούς αισθητήρες για να ανιχνεύουν την παρουσία ανεπιθύμητων χημικών, υγρασίας, παραμόρφωσης κλπ. στο γύρω περιβάλλον. Τα έξυπνα αυτά υλικά μπορούν να αναπτυχθούν περισσότερο για εφαρμογές παρακολούθησης (monitoring) της μακροπρόθεσμης υγείας των κατασκευών, όπως για παράδειγμα οι γέφυρες (Sharp et al., 2004).

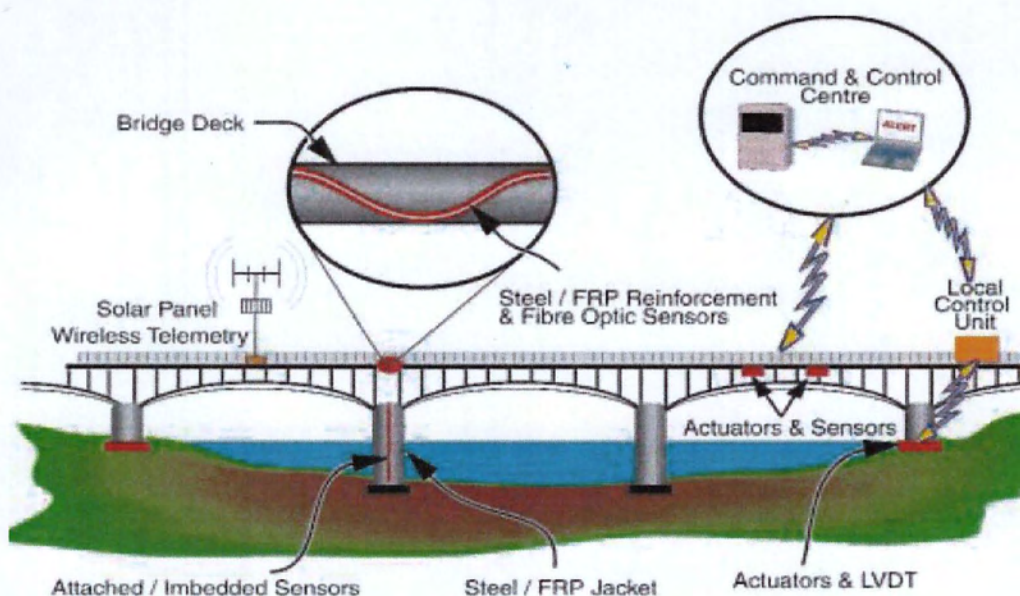
Άλλες πιθανές εφαρμογές μπορεί να είναι τα «έξυπνα» αδρανή υλικά στο σκυρόδεμα, οι «έξυπνες» επιφάνειες που περιλαμβάνουν ενσωματωμένους

αισθητήρες οπτικών ινών ώστε να ανιχνεύουν αστοχίες ή φθορές, γέφυρες με αισθητήρες για να μετρούν δυνατές δονήσεις, τα απομακρυσμένου ελέγχου ιπτάμενα Μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα (remote controlled flying Micro-Electro-Mechanical Systems-MEMS) για την επίβλεψη (Mulenga and Robery, 2010).

Χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογής των νανοαισθητήρων σε γέφυρες αποτελεί η γέφυρα Συνομοσπονδίας (The Confederation Bridge) στον Καναδά που έχει μήκος 12.9 km, αποτελεί τη μεγαλύτερη σε μήκος στον κόσμο πάνω από παγωμένο νερό, κατασκευάστηκαν αισθητήρες σε εξελιγμένα σύνθετα υλικά ώστε να μετρούν τον κίνδυνο διάβρωσης στη γέφυρα (Mulenga and Robery, 2010). Το έξυπνο σύστημα για γέφυρες κυρίως εφαρμόζεται σε κρεμαστές γέφυρες μεγάλου ανοίγματος, διότι είναι και οι περισσότεροι επιρρεπείς στις περιβαλλοντικές αλλαγές, όπως σε τυφώνες, καταιγίδες και άλλα κλιματικά συμβάντα που αποτελούνται από δυνατούς ανέμους. Παράδειγμα κρεμαστής γέφυρας όπου ήδη εφαρμόζεται δίκτυο νανοαισθητήρων είναι αυτό της Golden Gate. Το έξυπνο σύστημα θα αποτρέψει τη δομική φθορά και θα αυξήσει την λειτουργική ζωή της γέφυρας. Το αντικείμενο αυτής της σχεδίασης είναι η αντιμετώπιση της επίδρασης της πίεσης του αέρα στη γέφυρα. Ο σχεδιασμός αυτός περιλαμβάνει ένα έξυπνο σύστημα ικανό να μειώσει τις δονήσεις και τις μεγάλες μετακινήσεις που προκαλούνται λόγω ανέμων ή άλλων παραγόντων. Όταν θα συμβούν μεγάλες δονήσεις, το σύστημα αμέσως θα ανταποκριθεί δημιουργώντας αντίσταση, σκληραίνοντας (strengthening/hardening) τα καλώδια που είναι πλησιέστερα στο τμήμα της κατασκευής που υπάρχει το πρόβλημα. Αφού η γέφυρα σταθεροποιηθεί από το σύστημα, θα χαλαρώσουν τα καλώδια και θα επανέλθουν στην αρχική τους δυσκαμψία.

Η λειτουργία του συστήματος θα ξεκινήσει λοιπόν με την τοποθέτηση, αρχικά, των ασύρματων αισθητήρων σε σημεία της κατασκευής προκειμένου να ανιχνεύσουν όποια ασυνήθιστη μετακίνηση ή δονήσεις. Μόλις ανιχνευθεί μια διαταραχή, ένα ηλεκτρικό σήμα θα σταλεί στις μονάδες παραγωγής θερμότητας που είναι τοποθετημένοι στο εσωτερικό των καλωδίων είτε στην άκρη των καλωδίων. Το καλώδιο πρέπει να είναι υλικά με φαινόμενο μνήμης (shape memory cables), σχεδιασμένα να σκληραίνουν όταν θερμανθούν από ένα όριο θερμοκρασίας και πάνω. Το σύστημα πρέπει να κατεργασθεί τα δεδομένα που

λήφθηκαν και να ενεργοποιήσει τις μονάδες παραγωγής θερμότητας του συγκεκριμένου τμήματος της γέφυρας. Όταν τα καλώδια θερμανθούν, τότε θα αυξηθεί η δυσκαμψία τους ώστε να μειωθούν οι δονήσεις. Μόλις σταθεροποιηθούν οι δονήσεις και δεν εντοπιστεί άλλη μεγάλη μετακίνηση, το σύστημα θα στείλει ένα καινούριο σήμα το οποίο θα κλείσει τις μονάδες παραγωγής θερμότητας και τα καλώδια με την σειρά τους θα επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση. Η λειτουργία και εφαρμογή τέτοιων συστημάτων φαίνεται να είναι η λύση της μείωσης του ρίσκου παραμόρφωσης της κατασκευής και ίσως της αποτροπής ενός παρακείμενου καταστροφικού συμβάντος (Lopez, 2007). Ακολουθεί μια σχηματική απεικόνιση μιας γέφυρας στην οποία έχουν τοποθετηθεί νανο-αισθητήρες σε διάφορα σημεία για την ανίχνευση μεταβολών των βασικών μεγεθών που ενδιαφέρουν τους μηχανικούς.



Εικ. 5.3. Η σχηματική εικόνα μιας έξυπνης γέφυρας.

5.4 ΧΡΗΣΗ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ ΩΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ.

Είναι υπαρκτή η χρήση ενός έξυπνου αδρανούς προσμίγματος (smart aggregate), μιας συσκευής πολλαπλών χρήσεων και χαμηλού κόστους βασιζόμενο σε πιεζοηλεκτρικά κεραμικά, ώστε να παρακολουθούνται οι ιδιότητες σκυροδέματος μικρής ηλικίας όπως η υγρασία που παρουσιάζει, η θερμοκρασία και η αναπτυσσόμενη αντοχή της στιγμής εκείνης (Saafi and Romine, 2005; Song and Mo, 2008 στο Ge and Gao, 2008). Οι αισθητήρες αυτοί μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να παρακολουθούν τη φθορά και τη ρηγμάτωση του σκυροδέματος. Το έξυπνο αυτό αδρανές πρόσμιγμα μπορεί ακόμα να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της υγείας της κατασκευής. Το σύστημα μπορεί να παρακολουθεί τις εσωτερικές τάσεις, τις ρωγμές και άλλες φυσικές δυνάμεις στην κατασκευή κατά τη διάρκεια της ζωής του. Είναι ικανό να παρέχει πρόωρες ενδείξεις για την υγεία της κατασκευής πριν από μια αστοχία που μπορεί να συμβεί σε αυτή (Ge and Gao, 2008).

Σε μια εποχή λοιπόν που κυριαρχεί η σμίκρυνση, η ταχύτητα και το μικρό κόστος, τα MEMS προσφέρουν μια αξιοπρόσεκτη λύση. Η βιομηχανία των MEMS αναπτύσσεται αλματωδώς και αναμένεται να γίνει η σημαντικότερη βιομηχανία του 21^{ου} αιώνα (Χαριτίδης 2005).

Είναι απαραίτητο να τονιστεί πως η ικανότητα παρακολούθησης και «αίσθησης» των υλικών δεν αφορούν μόνο τους νανο-αισθητήρες ως μεμονωμένα όργανα που ενσωματώνονται σε συγκεκριμένα σημεία μιας κατασκευής, αλλά είναι δυνατή η ικανότητα «αίσθησης» σε κάθε σημείο του υλικού της κατασκευής μέσω εφαρμογής υμενίων που επιστρώνονται πάνω στην κατασκευή είτε με την προσθήκη συγκεκριμένου νανোসωματιδίου. Ακολουθεί συγκεκριμένο παράδειγμα της δεύτερης περίπτωσης, η οποία αναφέρεται και ως κατανεμημένη ικανότητα ανίχνευσης.

Αρχικά η πρώτη περίπτωση είναι η απόκτηση της ιδιότητας της αυτοανίχνευσης με την προσθήκη συγκεκριμένου νανোসωματιδίου στο μίγμα του σκυροδέματος. Το νανোসωματίδιο για το οποίο γίνεται λόγος είναι το nano-Fe₂O₃. Παρουσιάζει ενδιαφέρον διότι παρέχει ένα τύπο σκυροδέματος με δυνατότητες αυτοδιάγνωσης (self sensing), όπως επίσης βελτιώνει την θλιπτική και καμπτική αντοχή (Li et al., 2006 Li et al. 2004, στο Sanchez and Sobolev, 2010). Η ένταση της ηλεκτρικής αντίστασης του τσιμεντοκονιάματος που διαθέτει nano-Fe₂O₃ βρέθηκε να αλλάζει

εφαρμόζοντας φορτίο και άρα να μπορεί να «αισθανθεί» το ίδιο το κονίαμα την τάση συμπίεσης (Sanchez and Sobolev, 2010). Αποδεικνύεται ανεκτίμητη αυτή η δυνατότητα για τις κατασκευές όπου δίνεται η δυνατότητα να ελέγχεται η «υγεία» τους από το ίδιο το υλικό τους και εδώ γίνεται και ο λόγος για τις «έξυπνες» κατασκευές, οι οποίες δεν χρειάζεται να ελέγχονται με ενσωματωμένους αισθητήρες (Sanchez and Sobolev, 2010).

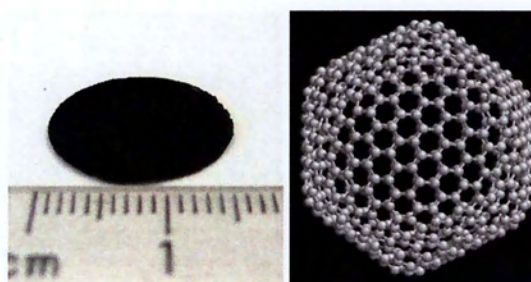
5.4.1 Εφαρμογές λεπτών υμενίων

Παρακάτω αναλύεται η εφαρμογή ενός λεπτού υμενίου/φίλμ (thin film material) κατασκευασμένο στην νανοκλίμακα και το οποίο προτείνεται για την ικανότητα κατανεμημένης ανίχνευσης σε μεταλλικές κατασκευές (distributed sensing)(Lynch et al., 2009). Αποτελείται από μονού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα (SWNT) και πολυμερή και οι ηλεκτρικές ιδιότητες του έχουν σχεδιασθεί να αλλάζουν ανταποκρινόμενες σε εξωτερικά ερεθίσματα όπως τάσεις ή σχισίματα. Η απεικόνιση της ηλεκτρικής αντίστασης της τομογραφικής αγωγιμότητας (electrical impedance tomographic (EIT) conductivity imaging) χρησιμοποιείται για να πραγματοποιηθούν μετρήσεις στην αγωγιμότητα του υμενίου στην πλήρη έκτασή του. Το τελικό αποτέλεσμα αποτελεί τον πραγματικό διανεμημένο αισθητήρα ο οποίος προσφέρει στους μηχανικούς σημαντικούς χάρτες δύο διαστάσεων από τους οποίους οι τάσεις και οι ζημιές μπορούν να παρατηρηθούν με ακρίβεια (Lynch et al., 2009).

Με περισσότερες λεπτομέρειες, έχει σχεδιασθεί ένα καινούριο λεπτό υμένιο (thin film) στη νανοκλίμακα χρησιμοποιώντας μονού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα (SWNT) και Πολυηλεκτρολύτες (PE) ώστε να δημιουργηθεί ένα ομογενές σύνθετο (SWNT-PE) με μεγάλη μηχανική αντοχή και με ηλεκτρικές αγωγιμότητες που μεταβάλλονται λόγω κάποιων διεγερτικών, στην περίπτωση αυτή λόγω τάσεων ή κάποιου σχισίματος. Το πολυλειτουργικό αυτό υλικό μπορεί να ανταποκριθεί σε κάθε σημείο που υπάρχει υλικό στην κατασκευή, επομένως είναι δυνατή η πραγματική διανεμημένη ιδιότητα αίσθησης. Προκειμένου να «απελευθερωθούν» οι ικανότητες ανίχνευσης από το λεπτό υμένιο διερευνήθηκε η τομογραφία ηλεκτρικής αντίστασης(electrical impedance tomography-EIT). Η τομογραφία ηλεκτρικής αντίστασης λύνει αντιστρόφως για τη διανομή της ταινίας αγωγιμότητας χρησιμοποιώντας μόνο ηλεκτρικές μετρήσεις οι οποίες πραγματοποιούνται μέσα στα όρια του λεπτού υμενίου. Ακολουθεί η περιγραφή

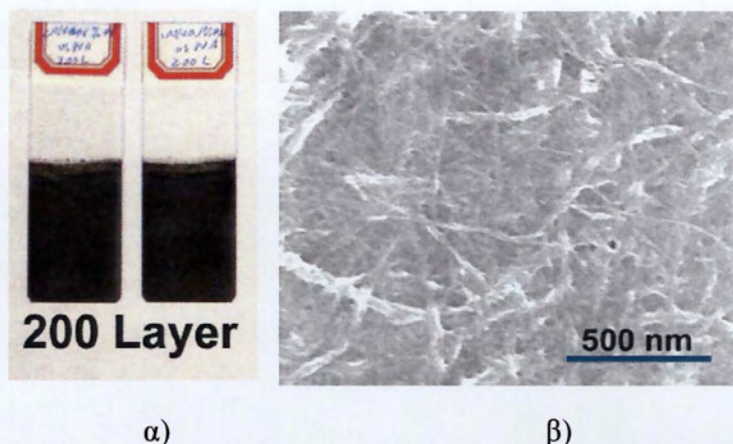
ενός εργαστηριακού πειράματος όπου γίνεται χρήση λεπτού υμενίου ώστε να ανιχνευτούν τα πεδία των τάσεων και τυχόν ρωγμές σε πλάκες χάλυβα (Lynch et al., 2009).

Αρχικά όμως θα παρουσιαστεί μία πιο αναλυτική περιγραφή για αυτά τα πολυλειτουργικά νανοσύνθετα υμένα. Ενώ οι μεμονωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα αναμφίβολα προσφέρουν εντυπωσιακές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, πρέπει να χρησιμοποιηθούν ώστε να προσφέρουν αντίστοιχες ιδιότητες και σε υλικά σε μακροσκοπικό επίπεδο. Πρόωρες προσεγγίσεις χρησιμοποιούσαν τη διήθηση κενού ενός υδατικού διαλύματος (vacuum filtration of an aqueous solution) από suspended μονού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα ώστε να διαμορφωθεί ένα λεπτό στρώμα νανοσωλήνων άνθρακα σε χαρτί διήθησης. Δυστυχώς αυτός ο υμένας νανοσωλήνων (Εικ. 5.4) παρουσιάζει το μειονέκτημα του να είναι εύθραυστος και αδύναμος μπροστά στις μεγάλες τάσεις που αναπτύσσονται λόγω των δυνάμεων Van der Waals μεταξύ των νανοσωλήνων (Kang et al., 2006 στο Lynch et al., 2009). Όμως το μόριο C_{60} με σχήμα μπάλας ποδοσφαίρου, που αναφέρθηκε από τον Kroto et al. το 1985 (Kroto et al., 1985 στο Mamalis et al., 2004), αποτέλεσε την απαρχή μιας νέας εποχής στην επιστήμη των υλικών του άνθρακα (Mamalis et al., 2004). Στην πορεία, για να αντιμετωπισθεί αυτός ο περιορισμός, προτάθηκαν σύνθετα πολυμερή από νανοσωλήνες άνθρακα (polymer-carbon nanotube composites). Όμως και πάλι, αυτά τα σύνθετα επέδειξαν μέτρια ενίσχυση αντοχής συγκρινόμενα με άλλα σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα (Shaffer and Windle., 1999, Haggemueller et al., 2000, Watts et al., 2001 στο Lynch et al., 2009) λόγω έλλειψης ομοιόμορφης συνδεσιμότητας των νανοσωλήνων στο πολυμερές υλικό.



Εικ. 5.4 'Buckypaper' ένα μακροσκοπικό αδρανές πρόσμιγμα από νανοσωλήνες άνθρακα

Ως λύση προτείνεται η διαδοχική διάταξη σε στρώματα από χημικά επεξεργασμένους μονού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα και πολυμερή ώστε να παραχθεί ένα ομοιογενές σύνθετο από νανοσωλήνες πολυμερών-άνθρακα (polymer-carbon nanotube composite) (Mamedov et al., 2002 στο Lynch et al., 2009). Η προσέγγιση στρώση-στρώση (layer by layer-LBL) προσφέρει σύνθετα νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος-πολυηλεκτρολύτη (SWNT-PE) με εξαιρετική φάση ενσωμάτωσης και ομοιογένειας (Mamedov et al., 2002, Decher and G., 1997 στο Lynch et al., 2009). Η μέθοδος LBL περιλαμβάνει την βύθιση ενός στερεού υποστρώματος (για παράδειγμα γυαλί ή σιλικόνη) σε διαλύματα των επιμέρους συστατικών, στην περίπτωση αυτή νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος και πολυηλεκτρολύτες. Αρχικά οι νανοσωλήνες διασκορπίζονται με χρήση μη ομοιοπολικών μεθόδων (non-covalent methods). Υψηλού μοριακού βάρους πολυηλεκτρολύτη, πολύ(νάτριο 4-στυρόλιο σουλφονικό)(poly(sodium 4-styrene sulfonate))(PSS) είναι μη ομοιοπολικά συνδεδεμένο στην επιφάνεια του κάθε νανοσωλήνα παρέχοντας τους με ένα συνολικό αρνητικό φορτίο. Ομοίως, ένα θετικά φορτισμένο διάλυμα από πολύ(βινυλική αλκοόλη) poly(vinyl alcohol) (PVA) προετοιμάζεται ως ένα conjugate polymeric material για το σύνθετο LBL. Στην πορεία η επιφάνεια ενός υποστρώματος καθαρίζεται χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα που περιέχει θειικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου (piranha solution). Η συνδεσμολογία στρώση-στρώση ξεκινάει με τη βύθιση του επεξεργασμένου υποστρώματος για 5 λεπτά στο PVA διάλυμα. Στην συνέχεια, το υπόστρωμα ξεπλένεται χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό και ύστερα ξηραίνεται. Ύστερα, μια μονοστοιβάδα (monolayer) από PVA τοποθετείται, το υπόστρωμα βυθίζεται στο SWNT-PSS διάλυμα ώστε να αποκτήσει αρνητικά φορτισμένους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος στην επιφάνεια της θετικά φορτισμένης PVA μονοστοιβάδας. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται ωσότου συγκεντρωθούν ταινίες (Εικ. 5.5α) για οποιοδήποτε αριθμό από διπλοστοιβάδες. Το υμένιο που προκύπτει αναφέρεται ως (SWNT-PSS/PVA)_n όπου το n είναι ο αριθμός των διπλοστοιβάδων. Με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μπορεί να διαπιστωθεί ότι οι νανοσωλήνες έχουν διανεμηθεί ομοιόμορφα στο υμένιο με μια καλή οδοντωτή (interdigitated) μορφολογία (Εικ. 5.5 β) (Lynch et al., 2009).



Εικ. 5.5 α) Υμένια από SWNT-PE σε γυάλινες διαφάνειες, β) Απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης υμενίου 200 στρώσεων. (Lynch et al., 2009)

Δοκιμάστηκαν στο εργαστήριο οι μηχανικές ιδιότητες των λεπτών ταινιών SWNT-PE προκειμένου να βρεθούν οι κατανομές των τάσεων. Η ομοιογενής κατανομή των νανοσωλήνων σε μήτρες πολυηλεκτρολύτη επιτρέπει στην αντοχή των νανοσωλήνων να μεταφερθεί στο σύνθετο υλικό. Η εφελκυστική αντοχή από πολλαπλά δείγματα λεπτών ταινιών (SWNT-PSS/PVA)_n υπολογίστηκε πάνω από 250 MPa με το μέτρο του Young να είναι ίσο με 10 GPa ή και μεγαλύτερο (Loh and K.J., 2008 στο Lynch et al., 2009). Εκτός της εξαιρετικής αντοχής, το υμενιο παρουσιάζει ενδογενή πιεζοαντίσταση. Γενικά, τα σύνθετα υλικά από νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος παρουσιάζουν πιεζοαντίσταση υπό την εφαρμογή τάσεων, το οποίο ωθεί την χρήση τους ως αισθητήρες τάσεων (Dharap et al., 2004, Kang et al., 2006 στο Lynch et al., 2009). Από προηγούμενες έρευνες διερευνήθηκε μία μεθοδική προσέγγιση για την βελτιστοποίηση των παραμέτρων κατασκευής της ταινίας από νανοσωλήνες, οδηγούν σε υψηλή παραμόρφωση (high strain) (Loh et al., 2007 στο Lynch et al., 2009). Παράμετροι τέτοιοι σαν το μέσο διασποράς των νανοσωλήνων, το ζεύγος σύζευξης του πολυηλεκτρολύτη, η διάρκεια της βύθισης, η διαδικασία ανόπτησης (annealing process), ανάμεσα από διάφορες άλλες παραμέτρους διαφοροποιούνται προκειμένου να παραχθούν SWNT-PE LBL films παρουσιάζοντας γραμμικές μεταβολές στην αγωγιμότητα κάτω από υψηλά επίπεδα τάσεων, με υψηλούς συντελεστές Gage (GF) άνω του 5 (Lynch et al., 2009).

5.4.2 Αρχή λειτουργίας υμενίου

Η ομορφιά που υπάρχει στα πολυλειτουργικά υλικά είναι ότι η μέτρηση της αγωγιμότητας του υλικού (η οποία στην προκειμένη σχετίζεται με το επίπεδο τάσης) μπορεί να πραγματοποιηθεί οπουδήποτε βρίσκεται το υλικό. Γι' αυτό, τέτοια υλικά αναπόσπαστα προσφέρουν την ικανότητα της κατανεμημένης ανίχνευσης (distributed sensing). Η κατανεμημένη ανίχνευση πραγματοποιείται εάν το υλικό μπορεί να ελέγχεται επαναλαμβανόμενα σε όλη του την περιοχή ώστε να διαμορφωθεί ένας χάρτης αγωγιμότητας. Ο επαναλαμβανόμενος έλεγχος είναι υψηλής εντάσεως εργασία και αποκλείει τη χρήση του σε αυτοματοποιημένο σύστημα. Στη μελέτη αυτή (Lynch et al., 2009), η χαρτογράφηση της αγωγιμότητας θα πραγματοποιηθεί με έναν έμμεσο τρόπο μέσω της χρήσης τομογραφίας ηλεκτρικής αντίστασης (electrical impedance tomography).

Η ανάπτυξη της τομογραφίας ηλεκτρικής αντίστασης εκπροσωπεί το μεγάλο βήμα για περαιτέρω εξέλιξη των υλικών νανομηχανικής για κατανεμημένη ανίχνευση. Η τομογραφία ηλεκτρικής αντίστασης αποτελεί ένα αντίστροφο πρόβλημα που αποσκοπεί στην εκτίμηση της χωροταξικής κατανομής της αγωγιμότητας ενός φορέα που βασίζεται σε οριακές ηλεκτρολογικές μετρήσεις, όπως είναι οι διαφορές δυναμικού που υλοποιήθηκαν κατά την τόνωση-διέγερση των συνόρων, όπως είναι η ρυθμιζόμενη τρέχουσα injection. Όταν εφαρμοσθεί ηλεκτρικό ρεύμα σε ένα αγωγίμο λεπτό υμένιο, η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος περιγράφεται από την δισδιάστατη διανυσματική εξίσωση Poisson 8(9):

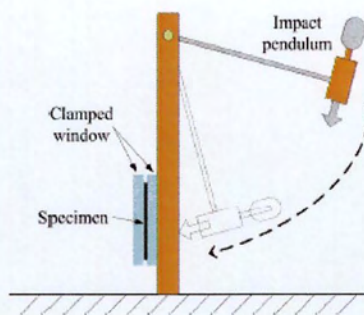
$$\nabla [\sigma(x, y) \nabla \phi(x, y)] = -I(x, y) \quad (8)$$

Όπου σ είναι η αγωγιμότητα του υλικού, ϕ είναι το ηλεκτρικό δυναμικό (τάση ρεύματος), και I το εφαρμοζόμενο ρεύμα. Οι δύο διαστάσεις του λεπτού υμενίου ορίζονται από τις μεταβλητές θέσης x και y . Η αγωγιμότητα, σ , εκτιμά πόσο εύκολο είναι για το ηλεκτρικό ρεύμα να ρέει κανονικά από δυο πλευρές της μονάδας όγκου του. Δύο συνοριακές συνθήκες προσδιορίζουν την Λαπλασιανή εξίσωση περιλαμβανόμενες την συνθήκη Neuman (το άθροισμα του ηλεκτρικού ρεύματος που διαβαίνει το σύνορο του υμενίου, S , είναι μηδέν) και την συνθήκη Dirichlet (το ηλεκτρικό δυναμικό v κατά μήκος του S ισούται με το ενδογενές δυναμικό, ϕ , στο σύνορο) (Barber and D.C., 1989 στο Lynch et al., 2009). Εάν η

κατανομή της αγωγιμότητας $\sigma(x,y)$, είναι γνωστή, το ενδογενές δυναμικό(εσωτερικές δυνάμεις), $\phi(x,y)$, μπορεί να υπολογισθεί από ένα γνωστό ρεύμα διαμέσου του συνόρου του υμενίου. Η προσέγγιση αυτή χαρακτηρίζεται συχνά με τον όρο «ευθύ πρόβλημα» (forward problem) (Barber and D.C., 1989 στο (Lynch et al., 2009). Αντίθετα, το αντίστροφο πρόβλημα επιχειρεί να βρει τη χαρτογράφηση της αγωγιμότητας, $\sigma(x,y)$, η οποία βασίζεται σε μετρήσεις τάσης στο σύνορο που εξαρτώνται στο ρυθμιζόμενο εφαρμοζόμενο ρεύμα (εναλλασσόμενο-AC ή συνεχές-DC). Ωστόσο όμως, το αντίστροφο αυτό πρόβλημα απαιτεί μια σειρά από συνοριακές μετρήσεις που αντιστοιχούν σε πολλαπλές κατανομές ρεύματος.

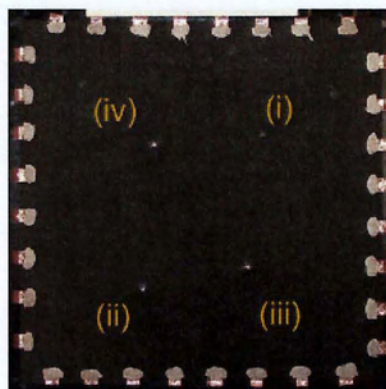
Προκειμένου να προκύπτουν ακριβή αποτελέσματα, το αντίστροφο πρόβλημα λύνεται χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο πεπερασμένων στοιχείων του λεπτού υμενίου για επαναλαμβανόμενη επίλυση του ‘προβλήματος προς τα εμπρός’ (Houet et al., 2007 στο (Lynch et al., 2009). Ένας επαναληπτικός αλγόριθμος Gauss-Newton χρησιμοποιείται για την τροποποίηση της αγωγιμότητας των πεπερασμένων στοιχείων μέχρι τη σύγκλιση. Στην περίπτωση αυτή, ως σύγκλιση ορίζεται η ελαχιστοποίηση της διαφοράς της πειραματικώς λαμβανόμενης συνοριακής τάσης, v_{exp} , και της συνοριακής τάσης που προβλέφθηκε από κάθε επίλυση του μοντέλου πεπερασμένων στοιχείων, ϕ_{FE} (Lynch et al., 2009).

Για να επαληθευτούν οι ιδιότητες κατανεμημένης ανίχνευσης του νανοςύνθετου λεπτού υμενίου, υλοποιήθηκε μια σειρά από πειράματα των οποίων οι επιπτώσεις χρησιμοποιούνται ώστε να παρουσιασθούν οι ζημιές που περιγράφονται. Ένα λεπτό υμένιο 100 στρώσεων (SWNT-PSS/PVA)₁₀₀ τοποθετείται σε μία λεπτή πλάκα γάλυβα η οποία έχει βαφεί με ένα αστόρι(110 μμ ανά 110 μμ και 0.70 μμ πάχος) ώστε να προκύψει ένα μεγάλο δομικό δείγμα στο οποίο μπορεί να εισαχθεί μια ζημιά. Μετά την τοποθέτηση του υμενίου ανίχνευσης (sensing skin), 32 ηλεκτρόδια χαλκού επισυνάπτονται στην πλάκα κατά μήκος των συνόρων της με 8 ηλεκτρόδια σε κάθε από τις 4 πλευρές της. Η σιδερένια πλάκα με την επιφανειακή ανίχνευση (sensing skin) στερεώνεται σε μια συσκευή κρούσης στην οποία χρησιμοποιείται ένα εκκρεμές το οποίο θα προσκρούσει στο πλάκα. Η συσκευή μπορεί να ελέγξει την ποσότητα της ενέργειας που μεταδίδεται στην πλάκα, λόγω αλλαγής του υψομέτρου στο οποίο κινείται ένα σώμα με έντονη αιχμή, το οποίο αφήνεται όπως φαίνεται και στην Εικ. 5.6. Η ζημιά παρουσιάζεται με 2 μορφές: ως μόνιμη παραμόρφωση και ως διείδυση στην πλάκα-skin.

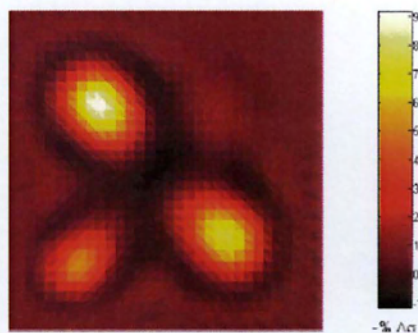


Εικ. 5.6. Συσκευή δοκιμής κρούσης (impact test apparatus) (Lynch et al., 2009)

Η πλάκα προσκρούεται 4 φορές με ελεγχόμενη ενέργεια εισόδου (energy input) των 0,09, 0,38, 0,81 και 1.17 J. Τα 4 σημεία των κρούσεων είναι αριθμημένα με αύξοντα τρόπο από την άποψη της ενέργειας όπως φαίνεται στην Εικ. 5.6 με το σημείο που αντιστοιχεί στη χαμηλότερη ενέργεια να έχει τον δείκτη «i». Στην εικόνα φαίνεται η παραμόρφωση της πλάκας στα σημεία *ii*, *iii*, και *iv* όπου είναι ιδιαίτερα βαθουλωμένα. Στο σημείο *iv*, η πλάκα έχει ραγίσει ήπια λόγω της υπερβολικής παραμόρφωσης. Τέλος, όπως φαίνεται στην Εικ. 5.7 ο χάρτης αγωγιμότητας καθαρά προσδιορίζει το σημείο και την έκταση της «ζημιάς» που προκαλείται στην πλάκα. Η εκατοστιαία αναλογία της αλλαγής της αγωγιμότητας συσχετίζεται με τον βαθμό της ζημιάς (Lynch et al., 2009).



Εικ. 5.7. Τα 4 σημεία πρόσκρουσης πάνω στην επίστρωση ανίχνευσης της πλάκας (Barber and D.C., 1989 στο Lynch et al., 2009).



Εικ. 5.8. Χάρτης αγωγιμότητας που αντιστοιχεί στην εκατοστιαία αναλογία της αλλαγής της αγωγιμότητας (Lynch et al., 2009).

5.5 ΣΥΝΟΨΗ

Η νανοτεχνολογία παρέχει σημαντικές δυνατότητες ελέγχου της κατάστασης κατασκευών είτε μέσω της χρήσης MEMS/NEMS σε διάφορα σημεία της κατασκευής, είτε μέσω της χρήσης υλικών και τροποποίησης των ιδιοτήτων τους από των οποίων τη μεταβολή μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα.

6^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΑΥΤΟΘΕΡΑΠΕΥΟΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μεγαλύτερο από το ποσοστό του 60% των δαπανών στον κλάδο των κατασκευών ανήκει σε επισκευές και στη συντήρηση αυτών. Επομένως, βελτιωμένα υλικά τα οποία να είναι ανθεκτικά έναντι της φθοράς ή ακόμα και να διαθέτουν την δυνατότητα να επισκευάζονται μόνα τους θα μπορούσαν να προσφέρουν σημαντική εξοικονόμηση ώστε να επανεπενδυθούν σε νέες κατασκευές (Mulenga and Robery, 2010). Μέσα από την έρευνα έχει αποδειχθεί ότι είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί η «αυτόνομη» θεραπεία (autonomic healing) με την ενσωμάτωση ενός θεραπευτικού μέσου σε μικροκάψουλα (microencapsulated healing agent) και με χημική ενεργοποίηση μέσω καταλύτη (Kuennen, 2004 στο 2008, Ge and Gao). Το σενάριο βασίζεται στο ότι όταν οι μικροκάψουλες θραύονται όταν τις συναντήσει μια ρωγμή, το θεραπευτικό μέσο (the healing agent) απελευθερώνεται μέσα στη ρωγμή και έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη. Τότε πραγματοποιείται πολυμερισμός και «δένει» τις πλευρές της ρωγμής (crack faces). Το αυτοθεραπευόμενο πολυμερές μπορεί να εφαρμοσθεί ειδικά για να διορθώσει για παράδειγμα, τη μικρο-ρηγμάτωση στις δοκούς και στους πυλώνες μιας γέφυρας (2008, Ge and Gao). Επίσης, το σενάριο αυτό είναι δυνατό να εφαρμοσθεί και στα σκυροδέματα υψηλών αποδόσεων τα οποία αναπτύχθηκαν με την βοήθεια της νανοτεχνολογίας. Τα σκυροδέματα αυτά αποδείχθηκε να έχουν αυτοθεραπευόμενες ιδιότητες. Η αρχή στηρίζεται στη χρήση ενός μεγάλου μέρους του άνυδρου υλικού που έχει απομείνει ύστερα από την αρχική αντίδραση ενυδάτωσης. Όταν αναπτύσσεται μια μικρορωγμή, εκτίθενται νέες άνωδρες επιφάνειες κι αν το υλικό εκτεθεί και σε νερό, η αντίδραση ενυδάτωσης θα ξεκινήσει πάλι σε αυτές τις επιφάνειες της ρωγμής. Τα νέα υδροξείδια που διαμορφώνονται θα γεμίσουν τις ρωγμές και θα τις σφραγίσουν (Mulenga and Robery, 2010).

Στην περίπτωση των αυτοθεραπευόμενων επιστρώσεων, το υλικό αυτό αναπτύσσεται και ερευνάται από το U.S Army Construction Engineering Research Laboratory (Sharp and Clemeña, 2004) προκειμένου να βρεθεί τρόπος να αποφεύγεται η πρόωρη αλλοίωση της επίστρωσης λόγω τριβής ή

γρατσουνίσματος. Οι αστοχίες των επιστρώσεις δομικών στοιχείων από χάλυβα σε γέφυρες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: 1) στην πρόωρη σκουρία-σκωρίαση, η οποία προκύπτει από την υπερβολική ποσότητα άλατος που έχει εναπομείνει στην επιφάνεια του χάλυβα προτού εφαρμοσθεί η καινούρια επίστρωση και 2) στην καταστροφική αστοχία η οποία προκύπτει από την ασυμβατότητα μεταξύ της παλιάς και καινούριας επίστρωσης. Ο μηχανισμός λειτουργίας των αυτοθεραπευόμενων επιστρώσεων βασίζεται στην απελευθέρωση θεραπευτικών συστατικών όταν οι μικροκάψουλες που περιέχουν αυτά τα συστατικά τρίβονται (are abraded) και εφαρμόζεται ιδιαίτερα σε εποξειδικές επιστρωμένες ράβδους. Το βασικό πρόβλημα θα παρουσιαστεί πριν αυτές οι ράβδοι ενσωματωθούν στο σκυρόδεμα, σε περίπτωση που δεχτούν απρόσεκτο χειρισμό από τους εργαζόμενους στις κατασκευές και έρθουν σε επαφή με δονητή για την ομογενοποίηση και το άπλωμα του σκυροδέματος, που και στις δυο περιπτώσεις μπορεί να προκληθεί ζημία λόγω τριβής στην εποξειδική επίστρωση.

Συνεχίζοντας με την περίπτωση των αυτοθεραπευόμενων σκυροδεμάτων, έρευνα στο Πανεπιστήμιο του Illinois έχει δείξει προοπτικές βελτίωσης με την προσθήκη ενός ενθυλακωμένου θεραπευτικού συστατικού στο σκυρόδεμα (Li et al. 1998; Dry and Corsaw, 1998 στο Sharp and Clemeña, 2004). Έρευνες έχουν επιδείξει πως με τον περιορισμό της φθοράς και την σφράγιση των ρωγμών (crack sealing) τα υλικά αυτά έχουν τις δυνατότητες να αυξηθεί ο χρόνος λειτουργίας των ενισχυμένων κατασκευών από σκυρόδεμα. Επιπρόσθετα, τα θεραπευτικά συστατικά δεν θα πρέπει να μεταβάλλουν τις ιδιότητες του πρόσφατα προαναμεμειγμένου σκυροδέματος επειδή δεν απελευθερώνονται πριν το σκυρόδεμα να πήξει. Ωστόσο, η έρευνα σε αυτό το πεδίο είναι περιορισμένη.

Η διάβρωση στα μέταλλα αποτελεί μια από τις πιο καταστροφικές διαδικασίες που οδηγούν σε τεράστιες οικονομικές απώλειες. Κανονικά στις μεταλλικές επιφάνειες χρησιμοποιούνται συστήματα πολυμερών επιστρώσεων προκειμένου να προστατευτεί η επιφάνεια έναντι των διαβρωτικών μέσων. Όταν όμως η επίστρωση αυτή καταστραφεί, οι διαβρωτικοί παράγοντες εισχωρούν στην μεταλλική επιφάνεια και τότε δεν μπορεί να διακοπεί η διαδικασία διάβρωσης του μετάλλου. Η πλέον αποτελεσματική λύση μέχρι στιγμής φαίνεται να είναι η εφαρμογή χρωμικών επιστρώσεων μετατροπής (Osborne, 2001 στο Shchukin et al., 2006). Ωστόσο, είδη εξασθενούς χρωμίου είναι υπεύθυνα για διάφορες ασθένειες όπως βλάβες στο DNA και καρκίνο (Twite and Bierwagen στο

Shchukin et al., 2006) και αυτός είναι και ο λόγος που έχει απαγορευθεί η χρήση του σε αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις στην Ευρώπη.

Προτείνεται η εναπόθεση ενός λεπτού ανόργανου ή υβριδικού υμενίου (film) σε μεταλλικές επιφάνειες ως μια προκατεργασία (pretreatment) ώστε να δημιουργηθεί μια επιπλέον κάλυψη έναντι της διάβρωσης και κυρίως για να βελτιωθεί η προσκόλληση μεταξύ του μετάλλου και του πολυμερούς συστήματος της επιστρώσης (Zheludkevich et al., 2005; Kasten et al., 2001; Khramov et al., 2004; Voevodin et al., 2001; Sheffer et al., 2004; Garcia-Heras et al., 2004; Pepe et al., 2004; Osborne et al., 2001 στο Shchukin et al., 2006). Τα υμένια τοποθετούνται συνήθως με την τεχνική πολυμερισμού πλάσματος είτε με την sol-gel. Τα υμένια που προκύπτουν από την sol-gel τεχνική και περιέχουν είτε ανόργανους (φωσφορικές ενώσεις, vanadates, ενώσεις δημητρίου είτε μολυβδαινίου) είτε οργανικούς (phenylphosphonic acid, μερκαπτοβενζοθειαζόλιο, τριαζόλη) αναστολείς διερευνώνται ως υποκατάστατα για τις χρωμικές ενώσεις (Zheludkevich et al., 2005; Kasten et al., 2001; Khramov et al., 2004; Voevodin et al., 2001; Sheffer et al., 2004 στο Shchukin et al., 2006). Παρ' όλα αυτά, αρνητική επίδραση του ελεύθερου αναστολέα που είναι αποφραγμένο στη μήτρα sol-gel όσον αφορά τη σταθερότητα του προστατευτικού υμενίου παρατηρείται για όλα τα είδη των αναστολέων. Αυτές οι ανεπάρκειες καλούν την ανάπτυξη νανοταμιευτήρων (δεξαμενών νανοκλίμακας) (nanometer-scale reservoirs) για να απομονώνουν τους αναστολείς (inhibitors) και να αποτρέπουν την άμεση αλληλεπίδραση τους με τη μήτρα sol-gel. Οι νανοδεξαμενές (nanoreservoirs) χρειάζεται να είναι ομοιογενώς κατανεμημένες στο υλικό του υμενίου and should posses controlled and corrosion-stimulated inhibitor release to cure corrosion defects. Νανοσωματίδια μεικτών οξειδίων (mixed oxide nanoparticles e.g. ZrO_2/CeO_2) (Zheludkevich et al., στο Shchukin et al., 2006), συγκροτήματα αναστολέα β-κυκλοδεξτρίνης (β-cyclodextrin-inhibitor complexes (Khramov et al., 2004 στο Shchukin et al., 2006), κοίλων ινών από πολυπροπυλένιο (Dry and Corsae, 1998 στο Shchukin et al., 2006), conducting πολυανιλίνη (Kendig et al., 2003 στο Shchukin et al., 2006) έχουν διερευνηθεί ως υποψήφιες νανοδεξαμενές για την αναστολή της διάβρωσης με την ενσωμάτωση τους στο προστατευτικό υμένιο. Ο κοινός μηχανισμός της δραστηριότητας των νανοδεξαμενών βασίζεται στην αργή απελευθέρωση του αναστολέα που ενεργοποιείται από την διαδικασία της διάβρωσης. Ανταλλάκτες ιόντων επίσης

διερευνήθηκαν ως έξυπνες νανοδεξαμενές. Χημικά σχηματιζόμενος υδροκαλμιτης συμπεριφέρεται ως ανταλλάκτης ανιόντων: προσροφά διαβρωτικά ιόντα χλωρίου και απελευθερώνει νιτρώδη ανιόντα που λειτουργούν ανασταλτικά της διάβρωσης (2003, Tatematsu and Sasaki στο Shchukin et al., 2006). Παρόλο τις μεγάλες προσπάθειες αφιερωμένες στην ανάπτυξη σύνθετων αντιδιαβρωτικών συστημάτων, πρακτικά καμία λύση μόνη της δεν είναι ικανή να ικανοποιήσει εντελώς τις απαιτήσεις για αποτελεσματική διαβρωτική προστασία από τη στιγμή που αποφεύγεται η χρήση χρωμικών ενώσεων (Shchukin et al., 2006).

Η πρόσφατα ανεπτυγμένη τεχνολογία εναπόθεσης επαλλήλων στρώσεων (layer-by-layer (LBL) deposition) (Decher et al., 1992 and Decher, 1997 στο Shchukin et al., 2006) αντίθετα φορτισμένων σωματιδίων (πολυηλεκτρολύτες, νανοσωματίδια, ένζυμα, δένδριμερών) από τα διαλύματα τους (δεν καταλαβαίνω την διαδικασία) στην επιφάνεια του υποστρώματος εκπροσωπεί μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση ώστε να προετοιμάσει τις συναρολογούμενες δεξαμενές με ελεγχόμενες ιδιότητες αποθήκευσης/απελευθέρωσης με ακρίβεια νανομέτρου. Πολυστρωματικές δεξαμενές με αναπτυξη από πολυηλεκτρολύτες αποκαλύπτουν ελεγχόμενες ιδιότητες διαπερατότητας. Ανάλογα με τη φύση των συναρμολογούμενων στρώσεων, η διαπερατότητα των πολυστρωματικών υμενίων μπορεί να καθοριστεί μεταβαλλόντας το pH, την ιοντική ισχύ και θερμοκρασία ή εφαρμόζοντας μαγνητικά ή ηλεκτρομαγνητικά πεδία (Antipov, 2003; Glinel, 2004; Lu 2005; Skirtach, 2004; Sukhorukov, 2001; Shchukin and Sukhorukov, 2004 στο Shchukin et al., 2006).

Συγκροτήματα πολυηλεκτρολύτη δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ποτέ σε επιστρώσεις προστατευτικές έναντι της διάβρωσης, παρόλο που η αποθήκευση αναστολέα διάβρωσης (corrosion inhibitor) σε πολυστρωματικά πολυηλεκτρολύτη μπορούν να προσφέρουν διάφορα πλεονεκτήματα. Αρχικά, μπορούν να αποτρέψουν κάποια αρνητική επίδραση του αναστολέα διάβρωσης στη σταθερότητα της επίστρωσης. Μειώνεται η επίδραση του πολυμερισμού της επίστρωσης στον αναστολέα και τέλος προσφέρουν έξυπνη αποδέσμευση του αναστολέα διάβρωσης, εφόσον η διαπερατότητα των συγκροτημάτων πολυηλεκτρολύτη μπορεί να ρυθμιστεί από το pH, την υγρασία και το φως (Sukhorukov, 2001; Shchukin and Sukhorukov, 2004; Lvov et al., 2001 στο Shchukin et al., 2006). Η μεταβολή του για συστήματα προστασίας έναντι διάβρωσης διότι ως γνωστόν, όποια δραστηριότητα διάβρωσης οδηγεί σε τοπικές μεταβολές του pH στις περιοχές της καθόδου και της ανόδου

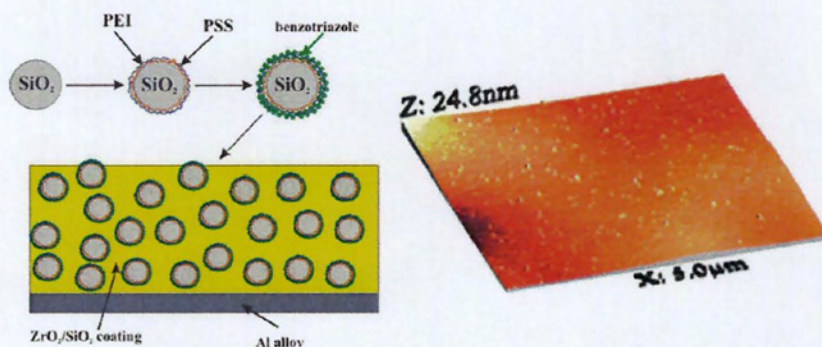
(Kasten et al., 2001 στο Shchukin et al., 2006). Μια «έξυπνη» επίστρωση η οποία περιέχει δεξαμενές πολυηλεκτρολύτη μπορεί να χρησιμοποιήσει την διαβρωτική αντίδραση για να αποδεσμεύσει τον αναστολέα διάβρωσης (στο Shchukin et al., 2006).

Οι δεξαμενές πολυηλεκτρολύτη στις αντιδιαβρωτικές sol-gel επιστρώσεις χρειάζεται να ικανοποιούν δύο σημαντικές συνθήκες. Θα πρέπει να είναι συμβατοί με το sol-gel υλικό της μήτρας ώστε να αποφευχθεί αλλοίωση του υλικού και επίσης να διαθέτουν μέγεθος νανοκλίμακας προκειμένου να μπορούν να διανεμηθούν ομοιόμορφα τα φορτωμένα είδη αναστολέων προς την μήτρα. Αυτές οι απαιτήσεις δημιουργούν την πρόκληση για έρευνα δομών στην νανοκλίμακα κατασκευασμένες με την προσέγγιση LBL.

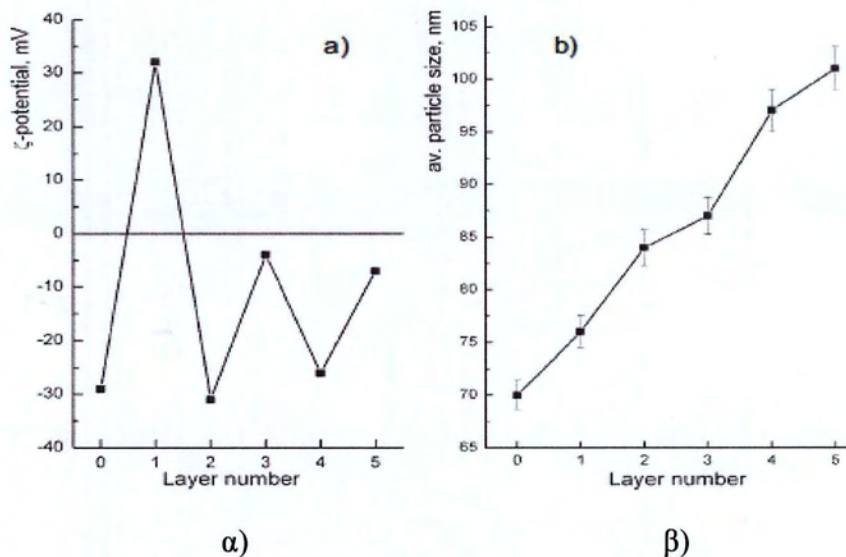
Στην πορεία ερευνάται (Shchukin et al., 2006) το φαινόμενο της αυτοθεραπείας των πολυστρωματικών σχηματισμένων νανοδεξαμενών ενσωματωμένοι σε υβριδικές εποξικές- ZrO_2/SiO_2 sol-gel επιστρώσεις με εναπόθεση πάνω σε κράμα αλουμινίου AA2024. Ως νανοδεξαμενές χρησιμοποιήθηκαν σωματίδια SiO_2 70 nm, επικαλυμμένα με πολυαιθυλενείμίνη/σουλφονικό πολυστυρένιο (PEI/PSS). Ο αναστολέας, βενζοτρίαζόλη, εγκλωβίστηκε στις πολυστρώσεις πολυηλεκτρολύτη (polyelectrolyte multilayers) κατά το LBL βήμα/στάδιο συναρμολόγησης. Η αποδέσμευσή του εισήχθη με τη μεταβολή του pH κατά την διάβρωση του κράματος αλουμινίου (aluminum alloy)(Shchukin et al., 2006).

Τα νανοσωματίδια SiO_2 επιλέχθηκαν ως υποδοχείς για τη βενζοτρίαζόλη λόγω της ικανότητάς τους να συνεργάζονται/ενσωματώνονται στο εσωτερικό της υβριδικής sol-gel μήτρας με βάση το πυρίτιο και να διατηρούν την δομή του (Zheludkevich et al., 2005 στο Shchukin et al., 2006). Για να παραχθεί ένα κέλυφος πολυηλεκτρολύτη με αναστολείς ακολουθείται η διαδικασία επίστρωση επάλληλων στρώσεων και για μεγάλα μόρια πολυηλεκτρολύτη αλλά και για μικρά μόρια βενζοτρίαζόλης. Τα αρχικά νανοσωματίδια SiO_2 είναι αρνητικά φορτισμένα στην αρχή, η απορόφηση θετικών PEI γίνεται κατά το πρώτο στάδιο. Τα σύνθετα νανοσωματίδια που προκύπτουν απομακρύνονται ύστερα από κάθε βήμα προσρόφησης με αποσταγμένο νερό. Η προσρόφηση του δεύτερου αρνητικού στρώματος υλοποιείται με τη χρήση ενός διαλύματος PSS με περιεκτικότητα 0.5M σε χλωριούχο νάτριο. Η βενζοτρίαζόλη είναι ελάχιστα διαλυτή (δυσδιάλυτη) στο νερό (only slightly soluble in water) σε ουδέτερο pH, έτσι η προσρόφηση του τρίτου στρώματος ανασχετικών γίνεται από ένα όξινο διάλυμα. Η προσρόφηση

PSS/benzotriazole επαναλαμβάνεται ώστε να αυξηθεί η παρουσία ανασχετών στην δομή επάλληλων στρώσεων. Οι τελικές νανοδεξαμενές έχουν μια στρωματική δομή $\text{SiO}_2/\text{PEI}/\text{PSS}/\text{benzotriazole} / \text{PSS}/\text{benzotriazole}$ όπως φαίνεται και στην Εικ. 6.1 (Shchukin et al., 2006).



Εικ. 6.1. Αριστερά: Σχηματική αναπαράσταση της κατασκευής της σύνθετης επίστρωσης $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ loaded με nanoreservoirs βενζοτρίαζόλης. Δεξιά: Η σαρωμένη μορφολογία της sol-gel επίστρωσης που προκύπτει περιέχοντας nanoreservoirs, με τη χρήση μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (atomic force microscopy-AFM) (Shchukin et al., 2006).



Εικ. 6.2. α) Μετρήσεις ηλεκτροφορητικής κινητικότητας των νανοδεξαμενών σε νερό κατά την ανάπτυξη σε επάλληλες στρώσεις. Αριθμός στρώσης: 0: αρχικό SiO_2 , 1: SiO_2/PEI , 2: $\text{SiO}_2/\text{PEI}/\text{PSS}$, 3: $\text{SiO}_2/\text{PEI}/\text{PSS}/\text{βενζοτρίαζόλη}$, 4: $\text{SiO}_2/\text{PEI}/\text{PSS}/\text{βενζοτρίαζόλη}/\text{PSS}$, 5:

SiO₂/PEI/PSS/βενζοτρίαζόλη/PSS/βενζοτρίαζόλη. β) Ανάπτυξη του μεγέθους των σωματιδίων κατά την συνδεσμολογία με νανοδεξαμενές. (Shchukin et al., 2006)

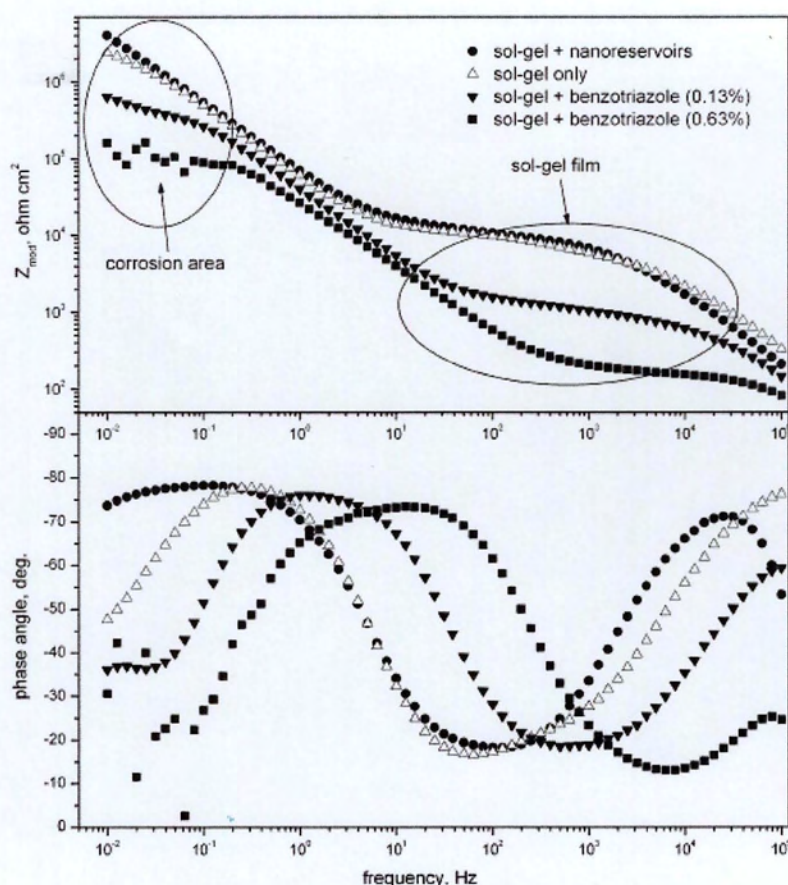
Όπως φαίνεται και στην Εικ. 6.2 α) το ηλεκτροκινητικό δυναμικό των αρχικών νανοσωματιδίων SiO₂ είναι αρνητικό (http://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential). Ηλεκτροφορητικές μετρήσεις υποδεικνύουν την φόρτιση (the charging) των νανοσωματιδίων που είναι επικαλυμμένα με τα προσροφημένα στρώματα πολυηλεκτρολυτών ή αναστολέων κατόπι την προσθήκη της κάθε στρώσης. Φαίνεται από το διάγραμμα μια δραστική αύξηση του φορτίου της επιφάνειας ύστερα από την εναπόθεση της πρώτης στρώσης PEI, η οποία ακολουθείται από μια παρόμοια μείωση ύστερα από την προσρόφηση PSS κατά το επόμενο βήμα. Η εναπόθεση βενζοτρίαζόλης οδηγεί σε ένα πιο θετικό δυναμικό χωρίς όμως να αλλάξει το φορτίο της επιφάνειας. Η διαφορά μεταξύ του ηλεκτροκινητικού δυναμικού των νανοσωματιδίων με τις απομακρυσμένες στρώσεις του PSS ή της βενζοτρίαζόλης μειώνεται περαιτέρω με την εναπόθεση ενός δεύτερου διπλού στρώματος PSS/βενζοτρίαζόλης. Αυτό προκαλείται λόγω του διαφορετικού μοριακού βάρους και μεγέθους των συστατικών της στρώσης. Μεγάλες αλυσίδες με πολλαπλά φορτία από PEI ή PSS διαθέτουν ισχυρότερες ηλεκτροστατικές δυνάμεις και μπορούν να προσροφηθούν σε ικανές ποσότητες ώστε να επαναφορτιστεί η επιφάνεια, ενώ από την άλλη μικρά μόρια μια φορά ιονισμένης βενζοτρίαζόλης αντισταθμίζουν τα αρνητικά φορτία που σχηματίζονται από σύμπλοκα PSS/βενζοτρίαζόλης τα οποία είναι αδιάλυτα σε ελαφρώς όξινα μέσα.

Παρατηρώντας, στην Εικ. 6.2 β) η μέση διάμετρος των νανοδεξαμενών η οποία πάρθηκε από μετρήσεις διάχυσης φωτός (light scattering measurements) αυξάνεται με τον αριθμό των στρώσεων. Για τις πρώτες μονές στρώσεις (monolayers) PEI και PSS η αύξηση είναι περίπου 8 nm η κάθε στρώση. Οι στρώσεις βενζοτρίαζόλης αυξάνουν το μέγεθος των νανοδεξαμενών με βήμα περίπου 4nm, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει τα δεδομένα ηλεκτροφορητικής κινητικότητας για τη χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης της βενζοτρίαζόλης συγκρινόμενης με τους πολυηλεκτρολύτες. Η αύξηση της μέσης διαμέτρου των νανοδεξαμενών αδιαμφισβήτητα αποδεικνύει τον πολυστρωματικό σχηματισμό των πολυηλεκτρολυτών και του αναστολέα στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων SiO₂. Ο βέλτιστος αριθμός των διπλών στρώσεων από PSS/βενζοτρίαζόλης που

βρίσκονται πάνω στα νανοσωματίδια πυριτίου είναι δύο. Μια διπλή στρώση δεν αρκεί για να παρουσιαστεί το φαινόμενο της «αυτοθεραπείας» της προστατευτικής επίστρωσης, ενώ τρεις ή περισσότερες διπλές στρώσεις αυξάνουν δραστικά τη συσσωμάτωση (aggregation) των νανοδεξαμενών, το οποίο επηρεάζει αρνητικά την ακεραιότητα της προστατευτικής επίστρωσης και την κατανομή (distribution) του αναστολέα (Shchukin et al., 2006).

Στο τελευταίο βήμα, ένα εναιώρημα (suspension) με νανοδεξαμενές που περιέχουν βενζοτριαζόλη αναμειγνύεται με ZrO_2 και διαλύματα οργανοσιλοξάνης ακολουθώντας το πρωτόκολλο της τεχνικής sol-gel, και εναποτίθεται πάνω στο κράμα αλουμινίου AA2024 μέσω μιας διαδικασίας επικάλυψης με εμβάπτιση (dip-coating). Τα ομοιόμορφα κατανεμημένα νανοσωματίδια είναι εμποτισμένα μέσα στο sol-gel υμένιο που είναι τοποθετημένο πάνω στο υπόστρωμα του αλουμινίου. Τα σωματίδια αυτά στο sol-gel υλικό διαθέτουν διάμετρο περίπου 100 nm. Με τη βοήθεια του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM) δεν φαίνεται κανένα ίχνος συσσωμάτωσης (agglomeration) των νανοδεξαμενών το οποίο επιβεβαιώνει την υψηλή σταθερότητα του διαλύματος νανοδεξαμενών που χρησιμοποιήθηκε για την εισαγωγή προσμίξεων στο υβριδικό sol-gel υμένιο. Το πάχος του υμενίου το οποίο μετρήθηκε από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (scanning electron microscopy-SEM) είναι περίπου στα 1,6-2 nm.

Μετρήσεις ηλεκτροχημικής αντίστασης (electrochemical impedance measurements), οι οποίες παρέχουν μια αριθμητική εκτίμηση των φυσικοχημικών δραστηριοτήτων στο επιστρωμένο υπόστρωμα κατά τη διάρκεια δοκιμών διάβρωσης (Grundmeier et al., 2000 στο Shchukin et al., 2006), πάρθηκαν ώστε να εκτιμηθεί η απόδοση των προστατευτικών υβριδικών sol-gel υμενίων έναντι της διάβρωσης. Χρησιμοποιήθηκε χαμηλή συγκέντρωση ιόντων χλωρίου προκειμένου να μειωθεί ο ρυθμός της διαβρωτικής διαδικασίας, εφόσον το sol-gel υμένιο δεν αποτελεί πλήρη επικάλυψη αλλά χρησιμοποιήθηκε απλά ως μια προεπεξεργασία (pretreatment). Άλλωστε ο μειωμένος ρυθμός της διάβρωσης επιτρέπει μια πιο ακριβή εκτίμηση των διαδικασιών στα αρχικά στάδια. Στην Εικ. 6.3 παρουσιάζονται τυπικά Bode plots κράματος αλουμινίου επικαλυμμένο με διαφορετικά υβριδικά υμένια.



Εικ. 6.3. Bode plots του AA2024 κράματος αλουμινίου επικαλυμμένο με διαφορετικά sol-gel υμένια ύστερα από 48 ώρες βύθισης σε 0,005 M διαλύματος χλωριούχου νατρίου NaCl. Το Z_{mod} αποτελεί μονάδα αντίστασης. (Shchukin et al., 2006)

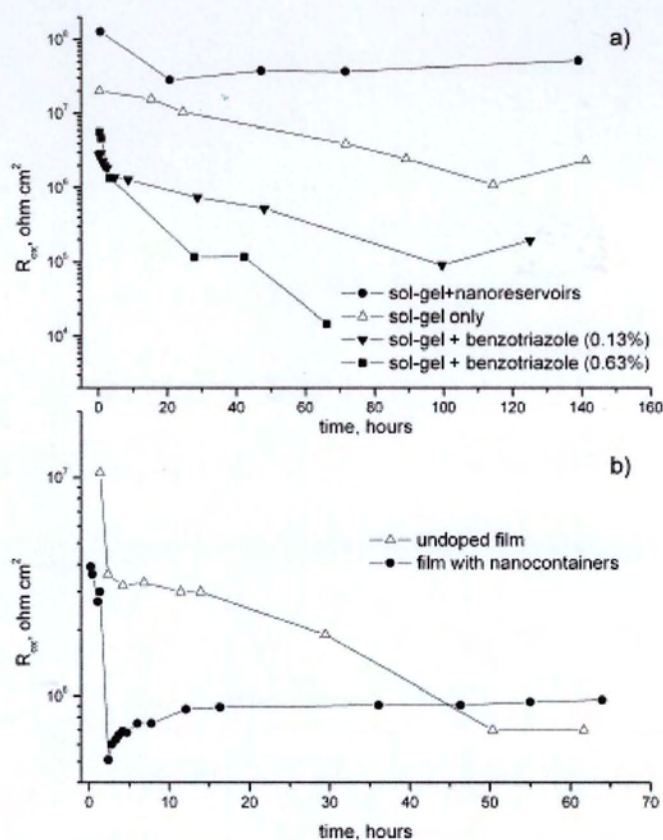
Τα φάσματα σύνθετης αντίστασης (impedance spectra) προέκυψαν ύστερα από 48 ώρες βύθισης σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου. Γίνεται χρήση ενός μοντέλου για την ερμηνεία των φασμάτων, το οποίο έχει αποδειχθεί αλλού (Schmidt et al., 1997; Zheludkevich et al., 2005 στο Shchukin et al., 2006). Η πρώτη μέγιστη υψηλή συχνότητα που παρατηρείται στα 10^4 - 10^5 Hz είναι χαρακτηριστική για την χωρητικότητα του sol-gel υμενίου. Μια ακόμα διαδικασία εξαρτώμενη με το χρόνο (another time-dependent process) εμφανίζεται στις μεσαίες συχνότητες μεταξύ του 0,1 και των 10 Hz, ανάλογα και με το υβριδικό υμένιο. Αυτή η χρονική σταθερά μπορεί να αποδοθεί στην χωρητικότητα του ενδιάμεσου υμενίου οξειδίου που σχηματίζεται από το αρχικό στρώμα Al_2O_3 και τους χημικούς δεσμούς Al-O-Si (Schmidt et al., 1997; Zheludkevich et al., 2005 στο Shchukin et al., 2006). Οι πρώτες σαφώς καθορισμένες ενδείξεις μιας τρίτης διαδικασίας

χαλάρωσης εμφανίζεται στα φάσματα αντίστασης σε χαμηλές συχνότητες περίπου στα 0,01 Hz για το sol-gel υμένιο με βενζοτριάζολη που έχει εισαχθεί απευθείας στο υβριδικό υλικό. Αυτή η χαμηλής συχνότητας σταθερά χρόνου εμφανίζεται ως αποτέλεσμα της διαδικασίας διάβρωσης που ξεκίνησε στην επιφάνεια του επιστρωμένου υποστρώματος. Δεν φάνηκε κανένα ίχνος διάβρωσης στα φάσματα αντίστασης για το υβριδικό υμένιο χωρίς νανοδεξαμενές και για το υμένιο με νανοδεξαμενές, το οποίο υποδηλώνει την αποτελεσματικότητα του «εμποδίου» (barrier) έναντι των διαβρωτικών μέσων. Οι δραστικές διαδικασίες της διάβρωσης πάνω στην επιφάνεια του κράματος που είναι προστατευμένη με υμένια sol-gel με άμεση εισαγωγή βενζοτριάζολης υποδεικνύει την απουσία οποιασδήποτε επίδρασης αναστολής, παρόλο που η προσθήκη ελεύθερης βενζοτριάζολης σε κάποιο υδατικό διάλυμα έχει αποδειχθεί να είναι ένας πολύ αποτελεσματικός ανασταλτικός παράγοντας της διάβρωσης στο AA2024 (Zheludkevich et al., 2005; Garrigues et al., 1996 στο Shchukin et al., 2006).

Το πλάτωμα της αντίστασης (resistive plateau) στα 10^2 - 10^4 Hz αντιπροσωπεύει την αντίσταση των πόρων την υβριδικής επίστρωσης sol-gel. Η αντίσταση της sol-gel επίστρωσης χωρίς νανοδεξαμενές και του υμενίου που περιέχει νανοδεξαμενές δείχνουν υψηλές τιμές, περίπου 10^4 ohm cm^2 . Αντίθετα, οι επιστρώσεις με βενζοτριάζολη που εισήχθησαν απευθείας στη μήτρα sol-gel παρουσιάζουν σημαντικά χαμηλότερες αντιστάσεις. Η μείωση της αντίστασης του sol-gel υμενίου με την αύξηση της συγκέντρωσης free-βενζοτριάζολης είναι συνέπεια μιας μεγάλης δυσμενής επίπτωσης του αναστολέα στην σταθερότητα σε γήρανση της sol-gel μήτρας (Shchukin et al., 2006).

Ένα άλλο κομμάτι αντίστασης παρατηρείται στην Εικ. 6.3 σε χαμηλές συχνότητες (10^{-1} - 10^{-3}) σε όλα τα φάσματα εκτός αυτού που περιέχει νανοδεξαμενές. Αυτό το κομμάτι του φάσματος αντίστασης (impedance) χαρακτηρίζει την αντίσταση των πόρων of the Al_2O_3 -oxide layer. Ύστερα από δύο μέρες βύθισης το δείγμα αλουμινίου επικαλυμμένο με το sol-gel υμένιο που περιέχει νανοδεξαμενές δείχνει καθαρή συμπεριφορά χωρητικότητας, το οποίο επιβεβαιώνει ότι το προστατευτικό υμένιο έμεινε άθικτο (intactness). Ωστόσο, δείγματα με άλλες επιστρώσεις αποκάλυψαν μικτή συμπεριφορά χωρητικότητας/αντίστασης σε χαμηλές συχνότητες εξαιτίας ατελειών διάβρωσης στο στρώμα του Al_2O_3 . Η εξέλιξη της αντίστασης του στρώματος Al_2O_3 συναρτήσει του χρόνου, που προέρχεται από τις

μετρήσεις αντίστασης (impedance measurements) για το sol-gel υμένιο με νανοδεξαμενές, δείχνει την υψηλότερη τιμή συγκρινόμενη με τα άλλα συστήματα που μελετώνται. Στην Εικ. 31 που ακολουθεί, φαίνεται η αντίσταση να μειώνεται ελαφρώς στην αρχή της δοκιμής για τη διάβρωση και στην πορεία να διατηρεί μια σταθερή τιμή, το οποίο αποδεικνύει την πολύ υψηλή προστασία έναντι διάβρωσης. Το δείγμα που καλυπτεται από ένα υμένιο sol-gel χωρίς προσμίξεις παρουσιάζει χαμηλής συχνότητας αντίσταση κατά μια τάξη μεγέθους χαμηλότερα από το δείγμα που περιέχει νανοδεξαμενές. Τα υβριδικά υμένια που περιέχουν βενζοτριαζόλη εμποτισμένη απευθείας μέσα στη sol-gel μήτρα, διαθέτουν σημαντικά χαμηλή προστασία έναντι διάβρωσης και δείχνουν γρήγορη υποβάθμιση στο ενδιάμεσο στρώμα οξειδίου, ειδικότερα αυτό με το υψηλότερο περιεχόμενο (higher contents) αναστολέα στη sol-gel μήτρα (Shchukin et al., 2006).



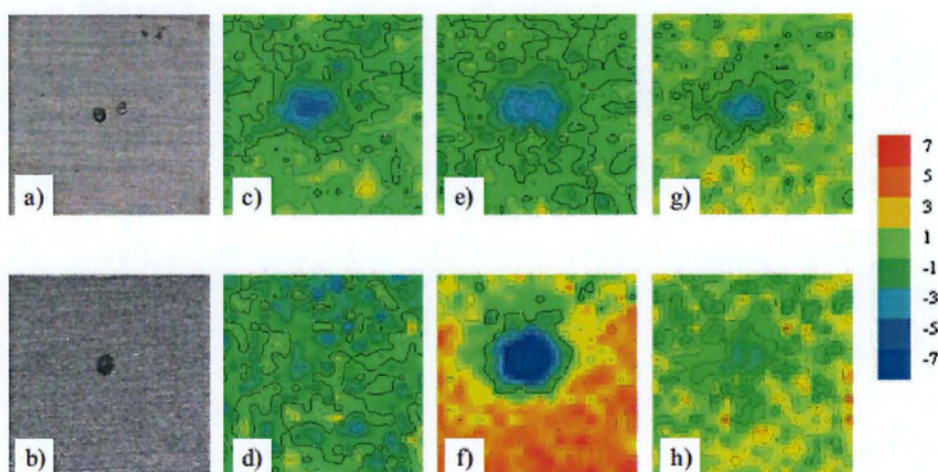
Εικ. 6.4. α) Η εξέλιξη της αντίστασης (R_{ox}) του στρώματος Al_2O_3 με τον χρόνο βύθισης σε 0,005 M NaCl για ένα sol-gel επικαλυμμένο κράμα. β) Εξέλιξη της αντίστασης της επίστρωσης σε 0,05 M NaCl (Shchukin et al., 2006).

Η γρήγορη υποβάθμιση των ιδιοτήτων του «φράγματος» (barrier) που παρατηρείται για το υβριδικό υμένιο με ελεύθερη βενζοτρίαζόλη μπορεί να εξηγηθεί λόγω της ισχυρής επίδρασης της βενζοτρίαζόλης on the hydrolysis/polymerization processes κατά την προετοιμασία της επίστρωσης. Η χωρητικότητα του sol-gel υμενίου χωρίς προσμίξεις αυξάνεται κατά περίπου μια τάξη μεγέθους για πάνω από 20 ώρες και ύστερα εμφανίζει σταθερή συμπεριφορά. Σε αντίθεση, το sol-gel υμένιο που περιέχει 0,13% βενζοτρίαζόλη εμφανίζει αύξηση της χωρητικότητας των τεσσάρων τάξεων μεγέθους. Τόσο μεγάλη μεταβολή της χωρητικότητας δεν μπορεί να εξηγηθεί μόνο από την απορρόφηση νερού και προφανώς υποδηλώνει υδρολυτική καταστροφή της sol-gel μήτρας, το οποίο οδηγεί σε μεταβολή των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του υβριδικού υμενίου. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει, για άλλη μια φορά, την αρνητική επίδραση της ελεύθερης βενζοτρίαζόλης στις ιδιότητες του «φράγματος» barrier της sol-gel επικάλυψης (Shchukin et al., 2006).

Μια επιπλέον πειραματική δοκιμή υλοποιήθηκε προκειμένου να αποκαλυφθούν τα αποτελέσματα της αυτοθεραπευόμενης επίδρασης των νανοδεξαμενών που έχουν προστεθεί στην επικάλυψη. Στα πλαίσια της δοκιμής αυτής διαμορφώθηκαν κάποιες τεχνητές ατέλειες στο sol-gel υμένιο ύστερα από βύθιση σε διάλυμα 0.005 M NaCl χρησιμοποιώντας μια μικροβελόνα (5 defects, each 50 μm in size, per sample) ώστε να προσφέρεται με αυτό τον τρόπο απευθείας είσοδο του διαβρωτικού μέσου στην επιφάνεια του κράματος (alloy). Αμέσως μετά τη βύθιση (immersion) των ελαττωματικών δειγμάτων πάρθηκαν τα φάσματα αντίστασης, τα οποία έδειξαν μείωση της αντίστασης και διασπορά των δεδομένων σε χαμηλές συχνότητες που προέρχεται από τις ενεργές διαδικασίες στην φθαρμένη ζώνη. Στην περίπτωση του sol-gel υμενίου χωρίς προσμίξεις, ο σχηματισμός των ελαττωμάτων οδήγησε σε διασκόρπιση/σκέδαση των δεδομένων επί μεγάλο χρονικό διάστημα. Επομένως, σε αυτό το υμένιο οι φθορές σχηματίστηκαν μετά από μία μόνο ημέρα σε 0.005 M ηλεκτρολύτη, ενώ το σύνθετο υμένιο φθάρθηκε τεχνητά ύστερα από 14 μέρες βύθισης (immersion). Στην Εικ. 6.4 b) φαίνεται η εξέλιξη της αντίστασης από το υμένιο οξειδίου σε 0,05 M NaCl ύστερα από τον σχηματισμό των ατελειών. Η αντίσταση της ενδιάμεσης στρώσης οξειδίου της ελαττωματικής επικάλυψης υπολογίζεται από το κομμάτι των χαμηλών συχνοτήτων του φάσματος αντίστασης. Η αρχική αντίσταση της χωρίς προσμίξεις επίστρωσης είναι υψηλή ως αποτέλεσμα της μικρότερης περιόδου βύθισης πριν

τον σχηματισμό των ατελειών. Με την εισαγωγή των ελαττωμάτων συμβαίνει μια απότομη μείωση της αντίστασης του οξειδίου. Αυτή η προοδευτική πτώση της αντίστασης επιβεβαιώνει την υποβάθμιση της απόδοσης της προστασίας έναντι διάβρωσης. Η αντίσταση της προστατευτικής επικάλυψης επίσης μειώνεται αμέσως μετά την διαμόρφωση των ελαττωμάτων στο υβριδικό υμένιο που περιέχει νανοδεξαμενές. Ωστόσο, μετά την αρχική πτώση της αντίστασης, πραγματοποιείται μια σημαντική ανάκτηση της αντίστασης του οξειδικού υμενίου πάνω από 60 ώρες βύθισης. Η αύξηση αυτή της αντίστασης αποδεικνύει την «αυτοθεραπεία» των ελαττωμάτων στη sol-gel επίστρωση εμβαπτισμένη με νανοδεξαμενές. Τέτοια αντίστοιχη αυτοθεραπευόμενη δράση δεν παρατηρείται στην περίπτωση που το AA2024 είναι επιστρωμένο με ένα sol-gel υμένιο χωρίς προσμίξεις. Επομένως, το φαινόμενο των αυτοθεραπευόμενων επιστρώσεων προέρχεται από την αποδέσμευση της βενζοτρίαζόλης από τις νανοδεξαμενές στην φθαρμένη περιοχή (Shchukin et al., 2006).

Η τεχνική σάρωσης με ταλαντούμενο ηλεκτρόδιο (scanning vibrating electrode technique-SVET) χρησιμοποιήθηκε για να αποδείξει την ικανότητα της αυτοθεραπείας των νανοςύνθετων προεπεξεργασίας. Η μέθοδος αυτή μπορεί να αποκαλύψει τοπική δραστηριότητα διάβρωσης μέσω χαρτογράφησης της διανομής του καθοδικού και ανοδικού ρεύματος κατά μήκος της επιφάνειας. Πάνω στην προεπεξεργασμένη sol-gel επιφάνεια AA2024 σχηματίστηκαν ελαττώματα με διάμετρο 200 nm όπως φαίνεται στην Εικ. 6.5 a), b).



Εικ. 6.5. Χάρτες SVET ιοντικών ρευμάτων μετρημένα πάνω από την επιφάνεια του τεχνητά φθαρμένου (a,b) AA2024, επικαλυμμένη είτε με προεπεξεργασμένο sol-gel υμένο χωρίς εμβάπτιση (c,e,g) είτε με αυτό με τις ενσωματωμένες δεξαμενές (d,f,h). Οι χάρτες αποκτήθηκαν ύστερα από 5 (c,d), 24 (e,f) και 26 (g,h) ύστερα από τον σχηματισμό των φθορών. Μονάδες κλίμακας $\mu\text{A cm}^{-2}$. Σάρωση επιφάνειας: 2 mm x 2 mm (Shchukin et al., 2006).

Ένα υψηλής πυκνότητας καθοδικό ρεύμα εμφανίζεται αμέσως ως αποτέλεσμα της ατέλειας όταν η επίστρωση χωρίς προσμίξεις βυθίζεται σε 0.05 M NaCl, αποκαλύπτοντας την ύπαρξη δραστηριότητας διάβρωσης. Οι φθορές παραμένον ενεργές κατά τη διάρκεια των δοκιμασιών (Εικ. 6.5 c, e, g). Το δείγμα επιστρωμένο με υβριδικό υμένιο με νανοδεξαμενές παρουσίασε μια εντελώς διαφορετική συμπεριφορά. Κατά τη διάρκεια των πρώτων δέκα ημερών, δεν αναπτύσσονται σημαντικές εντάσεις ρεύματος στην φθαρμένη περιοχή (Εικ. 6.5 d). Μόνο μετά από 24 ώρες εμφανίζεται καθοδικό ρεύμα. Ωστόσο, δύο ώρες μετά την έναρξη της δραστηριότητας, πραγματοποιείται μια αποτελεσματική καταστολή της διάβρωσης και μειώνεται η τοπική πυκνότητα ρεύματος (Εικ. 6.5 h). Η καθοδική δραστηριότητα στην περιοχή των ελαττωμάτων γίνεται σχεδόν μη ανιχνεύσιμη ξανά μετά από 48 ώρες συνεχόμενης βύθισης. Αυτή η αποτελεσματική κατάπνιξη της διαβρωτικής δραστηριότητας σε σχετικά μεγάλου βαθμού φθορές που διαμορφώθηκαν στην επίστρωση αποδεικνύει καθαρά την ικανότητα αυτοθεραπείας των υβριδικών προεπεξεργασμένων υμενίων που περιέχουν νανοδεξαμενές.

Το κράμα αλουμινίου AA2024, που χρησιμοποιήθηκε ως υπόδειγμα υποστρώματος περιέχει διαμεταλλικά (intermetallics) Al_2CuMg , τα οποία αποτελούν τον πρώτο στόχο σε μια διαβρωτική επίθεση. Το διαβρωτικό μέσο έρχεται σε επαφή με την διαμεταλλική επιφάνεια αφού διαπεράσει το «φράγμα» (barrier) της στρώσης Al_2O_3 και να προκαλέσει την χημική αντίδραση του αλουμινίου και του μαγνησίου με το νερό. Επιπρόσθετα, είναι δυνατή η ηλεκτροχημική εξέλιξη του υδρογόνου σε αυτά τα διαμεταλλικά σωματίδια λόγω του δυναμικού καθόδου σε σχέση με την περιβάλλουσα μήτρα. Επίσης, κατά τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις περιλαμβάνεται και οξείδωση του νερού του κράματος αλουμινίου που συνοδεύεται με μείωση του οξυγόνου. Η έκλυση του υδρογόνου (hydrogen evolution) και η μείωση του οξυγόνου οδηγούν σε μια

τοπική αύξηση του pH στις φθορές της μικροκλίμακας (Schmidt et al., 1997; Zheludkevich et al., 2005 στο Shchukin et al., 2006). Νανοδεξαμενές μπορούν να βρεθούν σε αυτή την περιοχή της μικροκλίμακας διότι διαθέτουν μια ομοιογενή και πυκνή κατανομή μέσα στο υβριδικό sol-gel υμένιο (περίπου 40-50 νανοδεξαμενές σε κάθε $1\mu\text{m}^2$ όπως εκτιμάται και με τη βοήθεια του AFM). Η αύξηση του pH στην περιβάλλουσα περιοχή των νανοδεξαμενών οδηγεί σε αλλοίωση της δομής της στρώσης πολυηλεκτρολύτη (polyelectrolyte layer structure) και αποσύνθεση του συμπλέγματος PSS/βενζοτρίαζόλης (Antipov et al., 2003; Shiratori, 2000; Farhat, 2001; Dubas and Schlenoff, 2001; DeLongchamp and Hammond, 2003 στο Shchukin et al., 2006), το οποίο προκαλεί την απελευθέρωση της βενζοτρίαζόλης από τις νανοδεξαμενές. Η αποδεσμευμένη βενζοτρίαζόλη σχηματίζει μια λεπτή στρώση απορρόφησης (a thin adsorption layer) στη φθαρμένη μεταλλική επιφάνεια ώστε να εμποδίσει αποτελεσματικά τις διαδικασίες της ανοδικής και καθοδικής διάβρωσης. Επομένως, οι πολυστρωματικά σχηματισμένες νανοδεξαμενές οι οποίες έχουν ενσωματωθεί στο υβριδικό υλικό απελευθερώνουν τον αναστολέα στην απαίτηση να «θεραπεύσει» τις φθορές στην επικάλυψη και προσφέρει ενεργή προστασία έναντι διάβρωσης με άμεση ανάδραση (Shchukin et al., 2006).

6.2 ΣΥΝΟΨΗ

Συμπερασματικά, μια νέα προσέγγιση για τη δημιουργία «έξυπνων» αυτοθεραπευόμενων επικαλύψεων έναντι διάβρωσης αναπτύσσεται, η οποία βασίζεται σε νανοσωματίδια πυριτίου πολυστρωματικά επιστρωμένα με μόρια πολυηλεκτρολύτη. Τα μόρια του πολυηλεκτρολύτη δρουν ως νανοδεξαμενές για τον αναστολέα διάβρωσης, ενσωματωμένα στην υβριδική sol-gel επίστρωση. Οι νανοδεξαμενές αυξάνουν την μακροπρόθεσμη προστασία από τη διάβρωση του επιστρωμένου υποστρώματος από αλουμίνιο και προσφέρουν αποτελεσματική αποθήκευση του αναστολέα καθώς και παρατεταμένη αποδέσμευση κατά την απαίτηση σε κατεστραμμένες ζώνες, παρέχοντας ενεργή διαβρωτική προστασία με αυτοθεραπευτικές ικανότητες. Η χρήση της εναπόθεσης επαλληλων στρώσεων πολυηλεκτρολυτών σε αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις ανοίγει μια νέα δυνατότητα εύκολων στην ανάπτυξη, οικονομικώς αποδοτικά, «έξυπνα» αντιδιαβρωτικά συστήματα με ενεργή ανατροφοδότηση κατά τη διαδικασία της διάβρωσης.

7^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

7.1 ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΣΗ

Η ρευστοποίηση αποτελεί ένα φαινόμενο το οποίο χαρακτηρίζεται από την ταχεία και δραματική μείωση της αντοχής του εδάφους και μπορεί να προκληθεί σε χαλαρές και κορεσμένες καταθέσεις άμμου. Συγκεκριμένοι τύποι από εναποθέσεις άμμου, υδατόπλαστα χωμάτινα φράγματα και φράγματα ορυχείων απορριμάτων κατεργασίας είναι ιδιαιτέρως πιθανές περιπτώσεις όπου ενδέχεται να υποστούν ρευστοποίηση. Η προδιάθεση για ρευστοποίηση εξαρτάται κυρίως από τη γεωλογία, τη σύνθεση, την πυκνότητα και την εντατική κατάσταση του σχηματισμού (Seed and Idriss 1982, Kramer 1996). Επίσης, και στην περίπτωση όπου οι αποθέσεις είναι ομοιόμορφα διαβαθμισμένες και χαλαρές, υπάρχει πιθανότητα για ρευστοποίηση. Στην περίπτωση αυτή ανήκουν τα hydraulic fills and mine tailings dams παρόλο που είναι ανθρώπινες κατασκευές. Επιπλέον, εδάφη με ζωή μικρότερη των 10.000 χρόνων παρουσιάζουν μεγαλύτερη προδιάθεση για ρευστοποίηση σε σχέση με εδάφη μεγαλύτερης ηλικίας. Παράγοντες που επηρεάζουν την προδιάθεση για ρευστοποίηση αποτελούν το μέγεθος των κόκκων, το σχήμα και η διαβάθμιση. Οι κακώς διαβαθμισμένες άμμοι με στρογγυλεμένους κόκκους είναι περισσότερο επιρρεπείς στην ρευστοποίηση. Και τέλος, η προδιάθεση για ρευστοποίηση επηρεάζεται από την αρχική εντατική κατάσταση και την πυκνότητα του εδάφους. Χαλαρές αποθέσεις που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του εδάφους και σε συνδυασμό με την παρουσία χαμηλού υδροφόρου ορίζοντα αποτελούν περίπτωση επιρρεπή για ρευστοποίηση. Η χαμηλή πυκνότητα και η έλλειψη υπερκείμενης πίεσης παρέχουν τον συνδυασμό πυκνότητας και τάσης απαραίτητα για ρευστοποίηση. Φυσικά απαιτείται η ύπαρξη ενός ρηχού υδάτινου ορίζοντα διότι η ρευστοποίηση πραγματοποιείται μόνο σε κορεσμένα εδάφη.

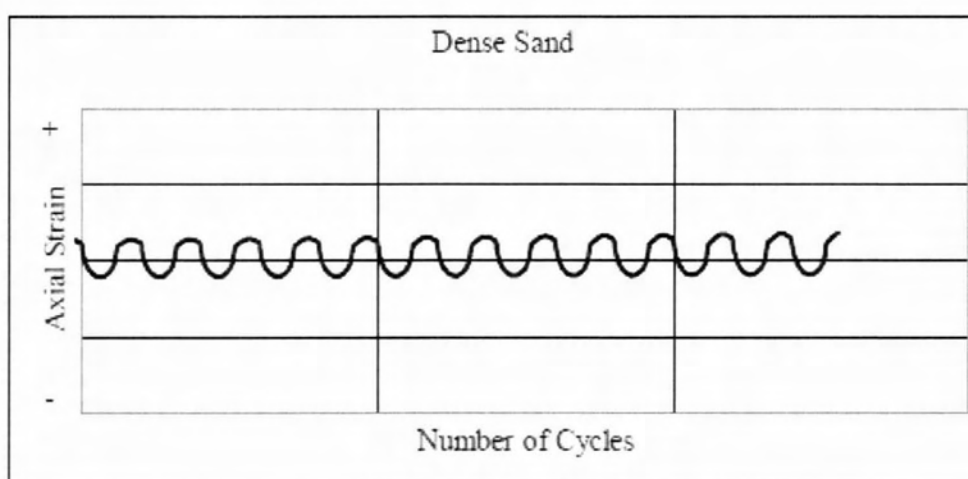
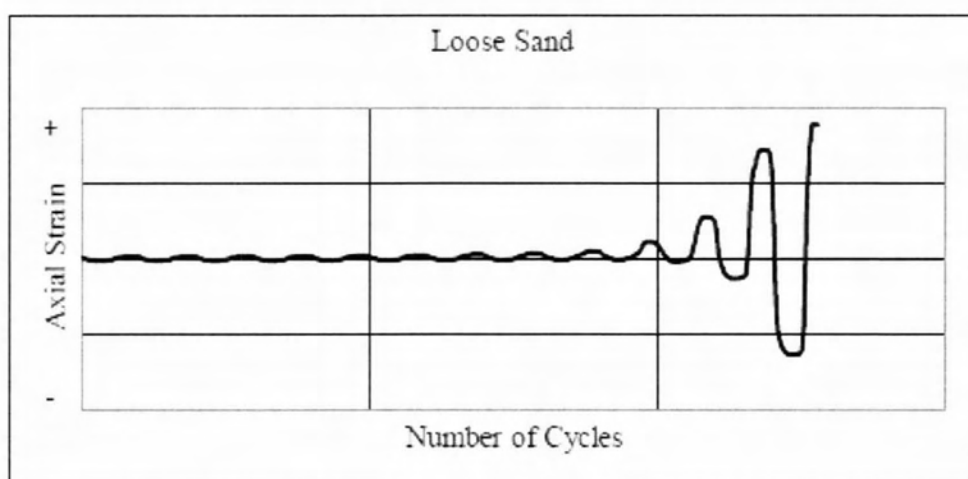
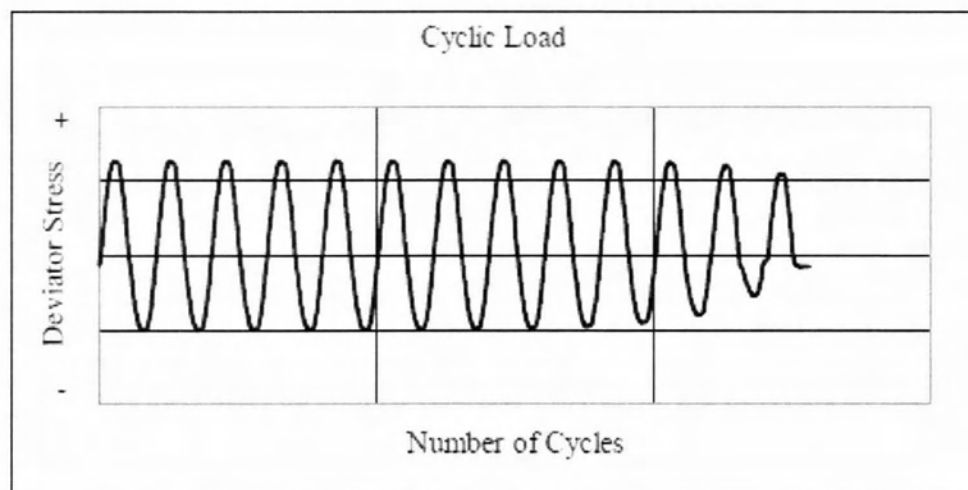
Τα χαλαρά και κορεσμένα εδάφη θα υποστούν ρευστοποίηση όταν αυτά υποβληθούν σε σεισμικές ταλαντώσεις λόγω της διαδικασίας που θα περιγραφεί. Αρχικά, οι κινήσεις του σεισμού θα μεταδώσουν διατμητικές δυνάμεις στη μάζα του εδάφους. Η τάση των αποθέσεων άμμου κατά τη διάτμηση είναι η μείωση του

όγκου. Η αλλαγή του όγκου που προκαλείται λόγω διάτμησης συμβαίνει μόνο εάν η άμμος είναι ξηρή. Στην περίπτωση κορεσμένης άμμου όμως, δεν αλλάζει ο όγκος μέχρι το νερό να στραγγίξει από το έδαφος. Στο ενδεχόμενο σεισμικής φόρτισης λοιπόν, η διάτμηση είναι τόσο γρήγορη που δεν προλαβαίνει να συμβεί στράγγιση, επομένως οι διατμητικές τάσεις μεταφέρονται στο ενδοπορικό νερό. Κατά τη διάρκεια της σεισμικής δόνησης οι πιέσεις νερού των πόρων συσσωρεύονται, προκαλώντας μείωση της ενεργής τάσης και της αντοχής της άμμου. Όταν η ενεργή τάση γίνει ίση με την πίεση πόρων, η αντοχή μηδενίζεται και πραγματοποιείται η έναρξη της αρχικής φάσης της ρευστοποίησης. Η εμφάνιση της ρευστοποίησης είναι συνήθως ξαφνική και μπορεί να προκαλέσει μεγάλες παραμορφώσεις και επικαθίσεις, επίπλευση υπόγειων κατασκευών ή ακόμα και απώλεια της υποστήριξης των θεμελίων.

Σχετικό είναι το φαινόμενο της πλευρικής εξάπλωσης το οποίο χαρακτηρίζεται από πλευρικές μετακινήσεις άθικτων μπλοκ εδάφους πάνω σε ρευστοποιημένες αποθέσεις. Οι μετακινήσεις αυτές μπορεί να είναι από μικρού μεγέθους μέχρι και αρκετά σημαντικού βαθμού.

7.2 ΤΡΟΠΟΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ

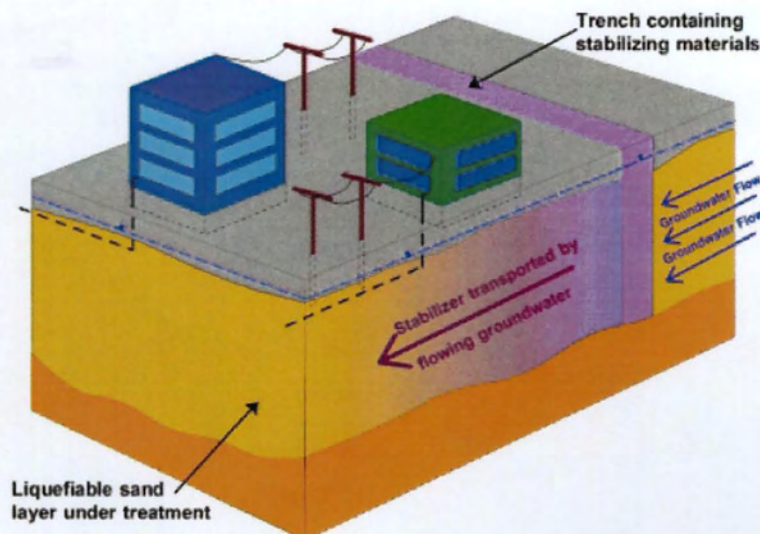
Ένας απλός τρόπος για να μειωθεί ο κίνδυνος ρευστοποίησης είναι να αυξηθεί η πυκνότητα του εδάφους. Για μεγάλες, ανοιχτές και ανεκμετάλλευτες περιοχές ο πιο απλός και φθηνός τρόπος είναι η συμπίκνωση του εδάφους με «παραδοσιακούς» τρόπους όπως είναι ονομαστικά η δυναμική συμπίκνωση βάθους (deep dynamic compaction), η συμπίκνωση με εκρηκτικά (explosive compaction) και η συμπίκνωση με δόνηση (vibrocompaction). Η σύγκριση της αξονικής παραμόρφωσης μεταξύ χαλαρής και συμπυκνωμένης άμμου σε κυκλική φόρτιση φαίνεται στην Εικ. 7.1.



Εικ. 7.1. Κυκλική τριαξονική συμπεριφορά χαλαρής και συμπακνωμένης άμμου.

Σε αναπτυγμένες περιοχές όμως, η βελτίωση του εδάφους μέσω συμπίκνωσης μπορεί να μην είναι εφικτή λόγω της παρουσίας κατασκευών που μπορεί να υπάρχουν και οι οποίες θα είναι ευαίσθητες σε παραμορφώσεις και δονήσεις. Επιπλέον, η πρόσβαση στην περιοχή μπορεί να είναι περιορισμένη όπως ακόμα και οι δραστηριότητες μιας τέτοιας περιοχής θα μπορούσαν να παρεμποδίσουν τις ενέργειες αποκατάστασης του εδάφους. Οι πιο κοινές μέθοδοι αντιμετώπισης αυτού του ζητήματος είναι οι τσιμεντενέσεις (grouting) ή η θεμελίωση με μικρούς πασσάλους από χάλυβα (underpinning). Και οι δύο αυτές μέθοδοι μπορούν να είναι ακριβές και διεισδυτικό.

Η παθητική αποκατάσταση περιοχής (passive site remediation) αποτελεί μια καινούρια ιδέα και προτείνεται ως τρόπος μείωσης του κινδύνου ρευστοποίησης σε ανεπτυγμένες περιοχές επιρρεπείς σε ρευστοποίηση χωρίς να αποδιοργανώνει την περιοχή και τις δραστηριότητές της. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην ιδέα της βραδείας έγχυσης ενός ρευστού πόρων εμπλουτισμένο με κάποιο υλικό σταθεροποίησης (stabilizing materials) με ιξώδες αυξανόμενο με τον χρόνο το οποίο τοποθετείται στην περιοχή υψηλής κλίσης της περιοχής και τη διανομή του σταθεροποιητή (stabilizer) στην θέση προορισμού χρησιμοποιώντας τη φυσική ροή των υπόγειων υδάτων. Ο εμπλουτισμός του ρευστού πόρων με κάποιον σταθεροποιητή (περιβαλλοντικά ασφαλή νανοσωματίδια, με διαφορετικές χημικές συνθέσεις, όπως είναι το κολλοειδές πυρίτιο ή μείγματα σωματιδίων αργίλου) γίνεται με σκοπό να μεταβληθεί η μηχανική απόκριση του εδαφικού συστήματος που προκύπτει, ώστε να το καθιστά λιγότερο ευάλωτο κατά τη δημιουργία υπερβολικά μεγάλης πίεσης πόρων και συσσώρευση πλαστικών πιέσεων, τα οποία σχετίζονται άμεσα με την ρευστοποίηση. Μια απεικόνιση της ιδέας αυτής φαίνεται στην Εικ. 7.2 που δείχνει τον τρόπο που τα υλικά σταθεροποίησης διανέμονται από ένα εξωτερικό σημείο στην ανεπτυγμένη περιοχή μέσω των υπόγειων υδάτων χωρίς να δημιουργεί πρακτικά ζητήματα στις δραστηριότητες της.



Εικ. 7.2. Παθητική επεξεργασία για την μείωση του κινδύνου ρευστοποίησης.

Ο χρόνος που θα τεθεί ελεύθερο το υλικό σταθεροποίησης να διανεμηθεί ελέγχεται έτσι ώστε ο χρόνος για να φτάσει στη θέση προορισμού του να είναι επαρκής πριν από τη ζελατινοποίηση, πήξης ή την κατακάθιση. Εάν η φυσική ροή των υπογείων υδάτων δεν είναι επαρκής ώστε να μεταδώσει τον σταθεροποιητή στο σωστό σημείο τη σωστή στιγμή, υπάρχει η δυνατότητα να ενισχυθεί μέσω της χρήσης πηγαδιών εισαγωγής (low-head injection wells) ή πηγαδιών εξαγωγής (downgradient extraction wells). Πάνω σε αυτό διεξήχθη μια μελέτη μοντελοποίησης η οποία στηρίχθηκε σε ένα αριθμητικό πείραμα προκειμένου να καθορισθεί εάν ο σταθεροποιητής δύναται να μεταφερθεί στον ρευστοποιημένο σχηματισμό χρησιμοποιώντας το σύστημα ροής των υπόγειων υδάτων ή χρειάζεται να αυξηθεί η ροή του συστήματος με πηγάδια εισαγωγής και εξαγωγής. Οι διαστάσεις της υπό επεξεργασία περιοχής (treatment area) θεωρήθηκαν 60,96m με 60,96m με πάχος 15,24m. Η αύξηση της κατάστασης ροής (flow regime) έγινε με μια απλή γραμμή πηγαδιών εισαγωγής και μια απλή γραμμή πηγαδιών εξαγωγής. Το ιξώδες του σταθεροποιητή είναι υψηλότερο από αυτό του νερού και μοντελοποιήθηκε μέσω της μείωσης της υδραυλικής αγωγιμότητας στην υπό επεξεργασία περιοχή. Βάσει αυτών των θεωρήσεων, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι εάν ο ρευστοποιημένος σχηματισμός διαθέτει υδραυλική αγωγιμότητα 0,05 cm/s ή παραπάνω σε συνδυασμό με την υδραυλική κλίση να είναι 0,005 ή περισσότερο, η φυσική ροή του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να διανείμει τον σταθεροποιητή, ειδικά εάν

χρησιμοποιούνται και πηγάδια εισαγωγής ή εξαγωγής. Αυτά τα αποτελέσματα βέβαια αφορούν μόνο μια περιοχή διαστάσεων που προαναφέρθηκαν (07chapter7). Όταν ο σταθεροποιητής τελικά φτάσει το επιθυμητό σημείο κάτω από την τοποθεσία, θα κατακαθίσει ή θα ζελατινοποιηθεί ώστε να σταθεροποιηθεί ο σχηματισμός.

Το αντικείμενο της έρευνας αφορά τον καθορισμό των δυνατοτήτων της παθητικής αποκατάστασης της περιοχής. Ακολουθούν αναλυτικά κάποια ερευνητικά συμπεράσματα που αφορούν πρώτον, τον καθορισμό του απαιτούμενου χρόνου που το υλικό σταθεροποίησης θα κάνει για να ταξιδέψει μέσα στο ρευστοποιημένο σχηματισμό, δεύτερον, την διευκρίνιση των κριτηρίων απόδοσης πιθανών σταθεροποιητών, τρίτον, την διερεύνηση συστημάτων για τη διάδοση του σταθεροποιητή στο επιθυμητό σημείο, και τέταρτον, την ανάπτυξη μεθόδων εκτίμησης της αποτελεσματικότητας της προσπάθειας παθητικής αποκατάστασης της περιοχής, των απαιτήσεων του χρόνου και του κόστους.

Αρχικά, μιλώντας για τα κριτήρια απόδοσης δυναμικών σταθεροποιητών για τη χρήση τους στην παθητική αποκατάσταση, περιοχών ήταν απαραίτητο να δημιουργηθεί μια λίστα ελέγχου για την αξιολόγηση της καταλληλότητας των υλικών. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την καταλληλότητα των υλικών περιλαμβάνουν τον απαιτούμενο χρόνο για τον σταθεροποιητή να ταξιδέψει διαμέσου του σχηματισμού, το ιξώδες του σταθεροποιητή, την αντοχή του σταθεροποιημένου σχηματισμού και κάποια άλλα στοιχεία όπως η διάρκεια, η σταθερότητα και το κόστος. Ακολουθούν συγκεκριμένα τα κριτήρια που καθορίζουν την καταλληλότητα ή μη των υλικών για χρήση τους ως σταθεροποιητές:

1. Ο σταθεροποιητής θα πρέπει να ταξιδεύει την απαιτούμενη απόσταση μέσω του σχηματισμού πριν πραγματοποιηθεί ζελατινοποίηση ή χημική αντίδραση. Για τον λόγο αυτόν θα πρέπει να παρουσιάζει χαμηλό αρχικό ιξώδες και επίσης μεγάλη περίοδο διέγερσης (induction period), που είναι ο χρόνος μεταξύ ανάμειξης και ζελατινοποίησης του σταθεροποιητή. Στην ιδανική περίπτωση το ιξώδες πρέπει να παραμένει σταθερό και με χαμηλή τιμή μέχρι τη στιγμή της ζελατινοποίησης ή της αντίδρασης. Στην συνέχεια πρέπει να ζελατινοποιηθεί ή να αντιδράσει γρήγορα ώστε να σχηματιστεί μια σφιχτή ζελατίνη ή να κατακαθίσει και να δέσει τον σχηματισμό.

2. Ο σταθεροποιητής θα πρέπει να διαθέτει ελεγχόμενο και αναπαραγωγίσιμο χρόνος ζελατινοποίησης.
3. Ο ζελατινοποιημένος σταθεροποιητής θα πρέπει να είναι μόνιμος για τη διάρκεια ζωής του έργου, οπότε να είναι σταθερός χημικά και μηχανικά κάτω από τις συνήθεις συνθήκες τις περιοχής.
4. Ο σταθεροποιητής δεν θα πρέπει να επηρεάζεται δυσμενώς με την αλληλεπίδραση του με τον ρευστοποιήσιμο σχηματισμό.
5. Ο σταθεροποιητής χρειάζεται να παρουσιάζει έναν ελάχιστο βαθμό ασφαλείας, χειρισμού και ανάμειξης ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς ανησυχίες για την ασφάλεια των εργαζομένων.
6. Ο σταθεροποιητής οφείλει να παρουσιάζει τις ελάχιστες περιβαλλοντικές ανησυχίες από τη στιγμή που θα έρχεται σε επαφή με ροή υπόγειων υδάτων.
7. Η διαδικασία εγκατάστασης χρειάζεται να είναι ανταγωνιστική στην τιμή σε σχέση με άλλες μεθόδους που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον ίδιο λόγο.

Ακόμα πιο συνοπτικά παρατίθεται ο ακόλουθος πίνακας (Πίν. 4) με τα κριτήρια και τον χαρακτηρισμό καθενός από αυτά.

Πίνακας 4: Κριτήρια απόδοσης για τα υποψήφια υλικά σταθεροποιητών.

Criterion	Essential	Desirable
Low initial viscosity	x	
Slow evolution of viscosity	x	
Gel or reacts rapidly		x
Forms firm gel, cement, or precipitate	x	
Long induction period	x	
Controllable and reproducible gel time	x	
Permanent	x	
Chemically stable	x	
Mechanically stable	x	
Stabilizer is compatible with formation	x	
Minimal safety, handling, and mixing concerns		x
Minimal environmental concerns		x
Cost-competitive		x

Συνεχίζοντας με τους παράγοντες που επηρεάζουν την καταλληλότητα των υλικών ώστε να χρησιμοποιηθούν ως σταθεροποιητές, αναλύεται παρακάτω ο χρόνος που χρειάζεται ο σταθεροποιητής για να διανεμηθεί μέσω του ρευστοποιημένου σχηματισμού. Σχολιάζεται η σχέση μεταξύ του χρόνου που χρειάζεται ο σταθεροποιητής να ταξιδέψει μέσω του ρευστοποιημένου σχηματισμού και το ιξώδες. Ο χρόνος αυτός εξαρτάται από την απόσταση που πρέπει να διανύσει και από την ταχύτητα με την οποία ταξιδεύει και η εξίσωση είναι:

$$t = x/v_s$$

όπου, t είναι ο χρόνος, x είναι η απόσταση και v_s η ταχύτητα διηθήσεως (seepage velocity).

Η ταχύτητα διηθήσεως εξαρτάται από την υδραυλική αγωγιμότητα του υγρού (fluid hydraulic conductivity) και το πορώδες του σχηματισμού, όπως επίσης και από την υδραυλική κλίση και συνδέονται με την εξίσωση:

$$v_s = ki/n$$

όπου, k η υδραυλική αγωγιμότητα του υγρού, i η υδραυλική κλίση και n το πορώδες.

Υδραυλική κλίση ονομάζεται η μεταβολή του υδραυλικού φορτίου ανά μονάδα μήκους κατά τη διεύθυνση της υπόγειας ροής. Το πορώδες είναι ο λόγος του όγκου των κενών προς τον συνολικό όγκο. Η υδραυλική αγωγιμότητα του ρευστού εξαρτάται από την ενδογενή διαπερατότητα του σχηματισμού, το ειδικό βάρος του διαπερατού μέσου, και το ιξώδες του διαπερατού μέσου και εκφράζεται ως εξής:

$$k = K (\gamma/\mu)$$

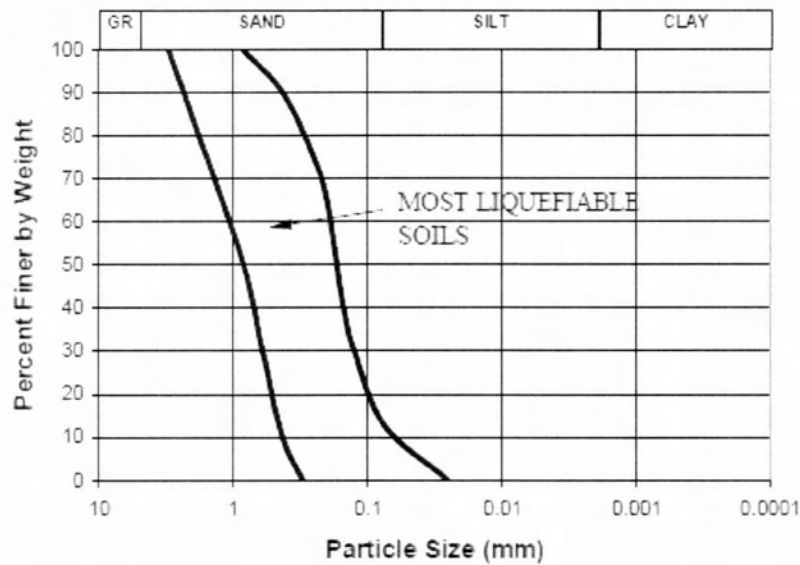
όπου με K συμβολίζεται η ενδογενής διαπερατότητα του σχηματισμού, με γ το ειδικό βάρος του διαπερατού μέσου και με μ το ιξώδες το διαπερατού μέσου. Επομένως, συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις, ο χρόνος που απαιτείται ώστε ο σταθεροποιητής να διανύσει τον σχηματισμό εκφράζεται και ως;

$$t = \frac{\eta \mu}{\lambda} \frac{x}{Ki}$$

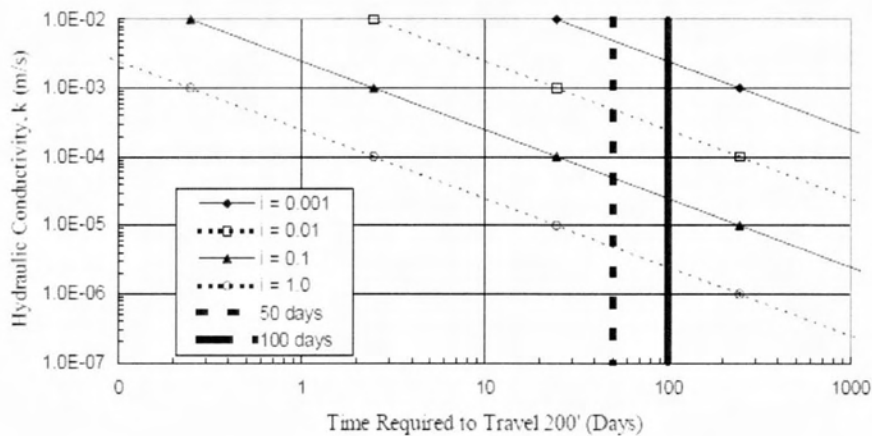
Από την εξίσωση αυτή φαίνεται ότι οι μεταβλητές που ελέγχουν τις κινήσεις του ρευστού μέσα στον σχηματισμό είναι το ιξώδες και το ειδικό βάρος του διαπερατού μέσου. Η απόσταση, η υδραυλική κλίση, το πορώδες και η ενδογενής διαπερατότητα θα είναι σταθερά για κάθε συγκεκριμένη περιοχή όπως και σταθερή κατάσταση ροής του υπόγειου υδάτινου ορίζοντα.

Τα υποψήφια υλικά σταθεροποίησης περιορίζονται επομένως στο κολλοειδές πυρίτιο, στα σωματίδια αργίλου, στα βιο-ενσωματωμένα υλικά (bio-grouts), στα χημικά ρευστοκονιάματα, σίδηρο μηδενικού σθένους. Βάσει του Gallagher (Gallagher, P. M. 2000), μια σειρά από χημικά ρευστοκονιάματα μπορούν να αποκλεισθούν για διάφορους λόγους (π.χ. το ακρυλαμίδιο λόγω της τοξικότητάς του και του κόστους του), ενώ ο σίδηρος μηδενικού σθένους λόγω της ευαισθησίας του να οξειδώνεται και λόγω θεμάτων ανθεκτικότητας. Επιπρόσθετα, η χρήση bio-grouts παρουσιάζεται ελκυστική από τη στιγμή που οι μικροοργανισμοί στο pore fluid μπορούν και καταλύουν χημικές αντιδράσεις οδηγώντας στην καθίζηση των κρυστάλλων ανθρακικού ασβεστίου μετατρέποντας την άμμο σε πέτρα. Τέτοιες διαδικασίες δύναται να χρησιμοποιηθούν για την άμβλυνση της ρευστοποίησης, όμως από την στιγμή που αυτές οι χημικές αντιδράσεις μπορούν να αντιστραφούν τίθενται ζητήματα ανθεκτικότητας και αντοχής. Επομένως, οι ερευνητές καταλήγουν στη χρήση δύο σταθεροποιητών που μέχρι στιγμής θεωρούνται οι ιδανικότεροι: πρώτον, το κολλοειδές πυρίτιο και δεύτερον, μείγματα νανοσωματιδίων αργίλου για τα οποία ακολουθεί αναλυτικότερη περιγραφή των χαρακτηριστικών και της συμπεριφοράς τους παρακάτω.

Το εύρος της κατανομής του μεγέθους κόκκων της άμμου φαίνεται στην Εικ.30. Το εύρος τιμών της υδραυλικής αγωγιμότητας που συνδέεται με αυτή την κατανομή μεγεθών των κόκκων άμμου είναι από 10^{-1} έως 10^{-3} cm/s. Για αυτές τις τιμές υδραυλικής αγωγιμότητας και με τιμές υδραυλικής κλίσης από 0.01 έως 0.1, το νερό θα κάνει 30 με 300 μέρες να διανύσει απόσταση 60.96 m. Για αυτόν τον λόγο, προκειμένου ο σταθεροποιητής να φτάσει μέσα σε λογικό χρονικό διάστημα σε κατάσταση ροής με μικρές υδραυλικές κλίσεις, το ιξώδες του σταθεροποιητή πρέπει να είναι κοντά στο ιξώδες του νερού. Στην Εικ. 7.3 φαίνεται το διάγραμμα που προκύπτει για διαφορετικούς συνδυασμούς υδραυλικής κλίσης και υδραυλικής αγωγιμότητας.



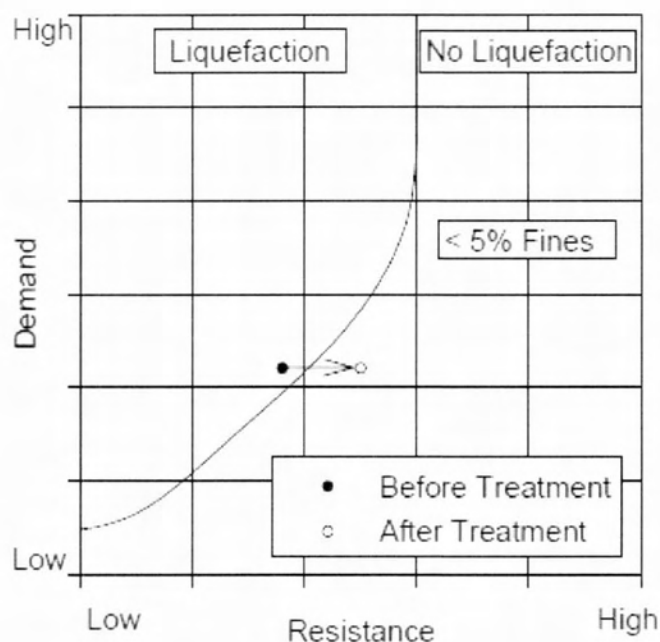
Εικ. 7.3. Κλίμακα μεγέθους κόκκων για τα περισσότερα ρευστοποιήσιμα εδάφη.



Εικ. 7.4. Υδραυλική αγωγιμότητα συναρτήσει του χρόνου που απαιτείται για να ταξιδέψει 60,96 m ($n=0.35$).

Τέλος, γίνεται αναφορά στα κριτήρια απόδοσης του σταθεροποιημένου σχηματισμού και ένα από αυτά είναι και η αντίσταση σε ρευστοποίηση η οποία συχνά αξιολογείται χρησιμοποιώντας την απλουστευμένη διαδικασία που αναπτύχθηκε από τους Seed και Idriss (1982), όπως τροποποιήθηκε και όπως επικαιροποιήθηκε (updated) σύμφωνα με το NCEER (1997). Η διαδικασία αυτή εκτιμά την αντίσταση ρευστοποίησης που βασίζεται στις μετρήσεις χτύπων (blow counts) οι οποίες λαμβάνονται από την πρότυπη δοκιμή διείσδυσης ή από την

αντίσταση του κώνου από την δοκιμή διείσδυσης κώνου, συγκρινόμενες με τις διατμητικές τάσεις που προκαλούνται από τον σεισμό. Ένας τρόπος είναι, χρησιμοποιώντας τις καμπύλες αντίστασης ρευστοποίησης, εάν οι μετρήσεις των χτύπων εμπίπτουν στο κομμάτι της «μη ρευστοποίησης», ο σχηματισμός δεν θα πρέπει να είναι επιρρεπής στη ρευστοποίηση. Το σχετικό διάγραμμα παρατίθεται πάρα κάτω και είναι φανερό πως θεωρείται επιτυχής η βελτίωση του εδάφους όταν η μέτρηση μετακινηθεί από τα αριστερά της καμπύλης προς τα δεξιά.



Εικ. 7.5. Η επίδραση της αποκατάστασης της περιοχής για πιθανή ρευστοποίηση.

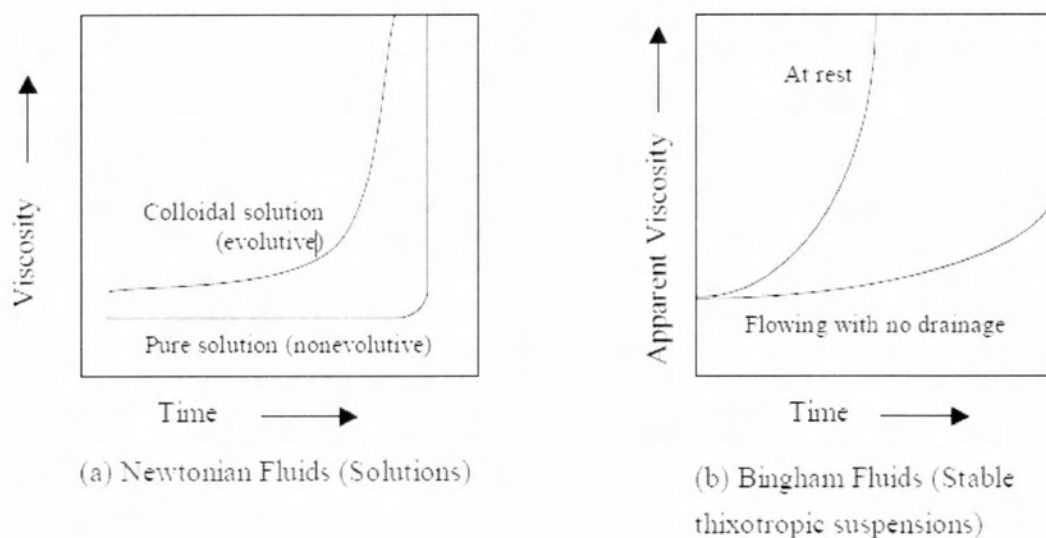
Άλλος τρόπος να εξετασθεί η βελτίωση του εδάφους είναι η εκτίμηση μιας δυνητικής κατάρρευσης του σταθεροποιούμενου σχηματισμού και τέλος και ο υπολογισμός της αντοχής του εδάφους ύστερα από την αποκατάσταση. Να σημειωθεί ότι η άμμος που δεν έχει δεχτεί επεξεργασία δεν παρουσιάζει θλιπτική αντοχή, ενώ η στερεοποιημένη διαθέτει και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εύρεση του βαθμού βελτίωσης.

Συμπερασματικά λοιπόν επισημαίνεται ότι οι πιο σημαντικές ιδιότητες ενός υλικού για να το καταστήσουν ως κατάλληλο για σταθεροποιητή είναι το χαμηλό ιξώδες του, ένας μεγάλος χρόνος επαγωγής και η αργή εξέλιξη του ιξώδους.

Συγκεκριμένα, σημειώνεται όσον αφορά τα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την σταθεροποίηση των ρευστοποιημένων αμμωδών εδαφών

ότι περιέχουν οργανικά και ανόργανα υλικά, όπως είναι το σίδηρο, βακτήρια όπως και διάφορα είδη ρευστοκονιαμάτων. Ένα κομμάτι μελέτης που απασχόλησε τους ερευνητές ήταν η ρεολογία των πιθανών σταθεροποιητών, η σχέση δηλαδή της συμπεριφοράς της ροής/της παραμόρφωσης του υλικού. Οι σταθεροποιητές εισάγονται είτε ως διαλύματα, είτε ως εναιωρήματα σωματιδίων. Στην περίπτωση των διαλυμάτων έχουμε τα καθαρά διαλύματα (pure solutions) στα οποία ανήκουν οι ρητίνες και τα κολλοειδή διαλύματα όπως το κολλοειδές πυρίτιο ή το ρευστοκονίαμα πυριτικού νατρίου. Στα εναιωρήματα σωματιδίων ανήκουν τα τσιμεντοκονιάματα.

Συνοπτικά αναφέρεται ότι οι ιδιότητες που καθορίζουν την συμπεριφορά των εναιωρημάτων αποτελούν το ιξώδες και η συνοχή. Το ιξώδες είναι η σταθερά αναλογίας που συσχετίζει την διατμητική αντοχή του ρευστού με την βαθμίδα ταχύτητας. Για τον καθορισμό της διαπερατότητας ενός ρευστοκονιάματος σωματιδίων, ο Lombardi (1985) ανακάλυψε ότι η συνοχή καθορίζει τη μέγιστη απόσταση που ένα ρευστοκονίαμα μπορεί διανύσει διαπερνώντας το εδαφικό υλικό, ενώ το ιξώδες καθορίζει την ταχύτητα ροής και τον απαιτούμενο χρόνο ώστε να ολοκληρωθεί η έγχυση. Από την άλλη, η συμπεριφορά των διαλυμάτων περιγράφεται πλήρως χρησιμοποιώντας μόνο το ιξώδες. Τα καθαρά διαλύματα όπως οι ρητίνες διατηρούν σταθερό ιξώδες έως τη στιγμή πριν τη ζελατινοποίηση. Τα διαλύματα αυτά αποκαλούνται μη εξελικτικά (non-evolutive). Κολλοειδή διαλύματα όπως το ρευστοκονίαμα κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου ή πυριτικού νατρίου, αυξάνουν το ιξώδες σταδιακά με την πάροδο του χρόνου και αποκαλούνται εξελικτικά διαλύματα (evolutive solutions). Στην Εικ.33 (Mongilardi and Tornaghi 1986) φαίνεται η αλλαγή του ιξώδους αυτών των διαλυμάτων σε σχέση με το χρόνο όπως επίσης και η εξέλιξη του ιξώδους στα ρευστοκονιάματα.



Εικ. 7.6. Ρεολογική συμπεριφορά τυπικών ρευστοκονιαμάτων (After Mongilardi and Tornaghi 1986)

Στην πορεία, γίνεται λόγος για τους παράγοντες που ελέγχουν την διαπερατότητα που παρουσιάζουν τα ρευστοκονιάματα τσιμέντου διεισδύοντας σε κάποιον σχηματισμό και περιλαμβάνουν το μέγεθος των πόρων του σχηματισμού, το μέγεθος των κόκκων του τσιμέντου, την υδραυλική κλίση και τη ρεολογία του ρευστοκονιάματος. Συχνά χρησιμοποιείται κάποιος δείκτης που συνδέουν το χαρακτηριστικό μέγεθος του κόκκου του εδαφικού σχηματισμού με το χαρακτηριστικό μέγεθος κόκκου ενός είδους τσιμέντου. Οι δείκτες αυτοί χρησιμοποιούνται προκειμένου να καθοριστεί αν το τσιμεντοκονίαμα μπορεί να εγχυθεί επιτυχώς στον εδαφικό σχηματισμό. Βάσει εφαρμογής των δεικτών αυτών έχει αποδειχθεί ότι τα τσιμεντοκονιάματα με κοινό τσιμέντο Portland δεν είναι ικανό να διεισδύσει τις περισσότερες από τις ρευστοποιήσιμες άμμους, αλλά τσιμεντοκονιάματα με πολύ λεπτούς κόκκους τσιμέντου (microfine grouts) έχουν την ικανότητα να εκχύνονται σε πολλούς από αυτούς τους σχηματισμούς. Κάποιες λεπτομέρειες για τα τσιμεντοκονιάματα αυτά ακολουθούν παρακάτω. Χρειάζεται να επισημανθεί ότι τα τσιμεντοκονιάματα συνήθως εκχύνονται υπό πίεση και έτσι η υδραυλική κλίση δεν λαμβάνεται υπόψη κατά την εξέταση διαπερατότητας του ρευστοκονιάματος. Παρ' όλα αυτά, στην παθητική αποκατάσταση περιοχής, η φυσική ροή των υπογείων υδάτων χρησιμοποιείται ώστε να διανεμηθεί ο σταθεροποιητής στην επιθυμητή περιοχή. Επομένως, η κατάσταση ροής των

υπόγειων υδάτων θα είναι καθοριστικός παράγοντας για την διαπερατότητα του ρευστοκονιάματος. Η υδραυλική κλίση της περιοχής όπου θα διεξαχθεί η αποκατάσταση χρειάζεται να είναι μεγάλη ώστε να διατηρηθούν τα σωματίδια σε διαλύματα.

Όσο για τα ενσωματωμένα λεπτόκκονα τσιμεντοειδή υλικά τυπικά διαθέτουν μέγεθος κόκκων περίπου 3 με 4 μικρόμετρα, ενώ το κοινό τσιμέντο Portland έχει ένα μέσο μέγεθος κόκκων περίπου 20 μικρόμετρα. Υπάρχουν διάφορα είδη λεπτόκκοκων τσιμεντών που είναι διαθέσιμα. Τα περισσότερα είναι μίγματα τσιμέντου Portland, σκωρίας και διασκορπιστές και κάποια μπορεί να περιέχουν και ελαφρόπετρα. Το βασικό πλεονέκτημα του λεπτόκκοκου τσιμέντου είναι το μικρό μέγεθος των κόκκων, το οποίο επιτρέπει την διείσδυση σχηματισμών με πόρους μικρότερου μεγέθους από αυτό που μπορούν να διεισδύσουν τα κοινά τσιμεντοκονιάματα. Από την άλλη το μικρό μέγεθος κόκκων δημιουργεί και κάποια προβλήματα. Τα λεπτόκκοκα τσιμέντα διαθέτουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και έτσι οι κόκκοι τείνουν να σχηματίσουν κροκιδώματα (flocclulate) όταν αναμειχθούν με νερό. Για το λόγο αυτό χρειάζονται διασκορπιστές για να αποφευχθεί η συγκέντρωση κόκκων (particle aggregation). Επίσης, απαιτείται η χρήση αναμεικτήρες διάτμησης υψηλών στροφών οι οποίοι θα δημιουργήσουν στροβίλους (vortex) και μια ισχυρή διατμητική κίνηση, το οποίο δημιουργεί τις συνθήκες για ένα ιδανικό περιβάλλον ανάμειξης για τα λεπτόκκοκα τσιμέντα. Παράγοντες που ρυθμίζουν την σταθερότητα και την ρεολογία των ενσωματωμένων λεπτόκκοκων τσιμεντοειδών υλικών αποτελεί ο λόγος νερού προς τσιμέντο του μίγματος, η σύνθεση τους, η ειδική επιφάνεια του τσιμέντου και τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται. Η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας νερού θα έχει ως συνέπεια τη μείωση του φαινομένου (apparent) ιξώδους του ρευστοκονιάματος αλλά και τη μείωση της σταθερότητας. Ένας άλλος τρόπος για να μειωθεί το φαινόμενο (apparent) ιξώδες είναι με τη χρήση ειδικών πρόσμικτων για τον έλεγχο της συνοχής (special consistency control admixtures).

Η χρήση αυτών των πρόσμικτων ενισχύουν επίσης την διεισδυτικότητα χωρίς να διακυβεύεται η σταθερότητα (Gause and Bruce 1997, DePaoli et al. 1992, Naudts 1996). Τα πρόσμικτα αυτά μπορεί να είναι πολυμερή μακράς αλυσίδας, είτε sodium metacrylates και χρησιμοποιούνται για να μειώσουν την έλξη μεταξύ μονών στερεών σωματιδίων, το οποίο μειώνει την συσσωμάτωση κόκκων, να μειώσει το φαινόμενο ιξώδες και την συνοχή και τέλος να αυξήσει την

σταθερότητα του μίγματος. Γενικά αυτό που πετυχαίνεται με τη χρήση συγκεκριμένων πρόσμικτων είναι μια ανταλλαγή βελτίωσης σταθερότητας και αποτελεσματικών ρεολογικών ιδιοτήτων. Για παράδειγμα με τον μπεντονίτη, μειώνει τη διαρροή αλλά αυξάνει το ιξώδες και την συνοχή του μίγματος. Στόχος λοιπόν, είναι ο σχεδιασμός των microfine cement grouts που να γίνεται με συνδυασμό πρόσμικτων όπου από τη μια να βελτιώνεται η σταθερότητα και από την άλλη να παρουσιάζει ελάχιστη επίδραση πάνω στο ιξώδες και στην συνοχή. Μέσω κάποιων δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν (DePaoli et al. 1992) για την καταγραφή των ιδιοτήτων των κοινών ρευστοκονιαμάτων και των microfine cement grouts διεξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα: ένα σταθερό μίγμα με πρόσμικτα ελέγχου της συνοχής παρουσιάζει χαμηλότερο φαινόμενο ιξώδες από το κοινό σταθερό μίγμα. Επιπρόσθετα, οι ρεολογικές ιδιότητες όλων των σταθερών μιγμάτων επηρεάστηκαν ιδιαίτερα από την λεπτότητα του τσιμέντου. Όταν χρησιμοποιήθηκε ίση ποσότητα τσιμέντου και μπεντονίτη, στην περίπτωση με το πιο λεπτό τσιμέντο προκλήθηκε μια κατακόρυφη αύξηση στην συνοχή και το ιξώδες του ρευστοκονιάματος, το οποίο και αναμένεται διότι η ειδική επιφάνεια του microfine τσιμέντου είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του κοινού τσιμέντου Portland.

Τυπικά, τα τσιμεντοκονιάματα πήζουν σε μερικές ώρες. Για την παθητική αποκατάσταση περιοχής ο χρόνος πήξης πρέπει να καθυστερήσει και αυτό πραγματοποιείται με τη χρήση προσμίξεων καθυστέρησης. Οι προσμίξεις αυτές καθυστερούν την ενυδάτωση του πυριτικού ασβεστίου (C_3S) το οποίο είναι και ένα από τα κύρια συστατικά του τσιμέντου Portland και το οποίο αντιδρά και παράγονται ένυδρες ενώσεις άμορφου πυριτικού ασβεστίου που δίνουν στο σκυρόδεμα την αντοχή του. Ένα άλλο είδος προσμίξεων είναι ένα εκτεταμένο σύνολο προσμίξεων ελέγχου που με τη χρήση τους είναι δυνατός ο έλεγχος της ενυδάτωσης. Πραγματοποιείται με τη χρήση ενός συστήματος δύο συστατικών, υγρό και με την απουσία χλωρίου. Το σύστημα αποτελείται από έναν σταθεροποιητή και έναν ενεργοποιητή (an activator). Αποτελέσματα έδειξαν ότι οι προσμίξεις ελέγχου της ενυδάτωσης δεν επηρεάζουν τις τελικές ιδιότητες του ρευστοκονιάματος.

7.2.1 Κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου

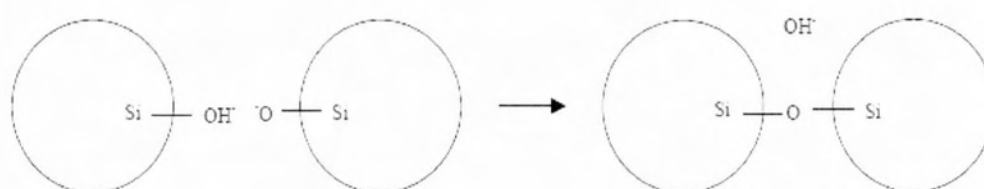
Το κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, είναι το ένα από τα δύο υποψήφια υλικά σταθεροποίησης και αποτελεί μια ποσότητα υδατικού αιωρήματος από μικροσκοπικά σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου που παράγεται από κορεσμένα διαλύματα πυριτικού οξέως (Iler 1979). Το μέγεθος των σωματιδίων κυμαίνεται από 2 έως 100 νανόμετρα, αν και το μέγεθος είναι σχετικά σταθερό σε ένα δεδομένο διάλυμα. Γενικά, στα solutions grouts το ιξώδες αποτελεί τον πρωταρχικό παράγοντα που θα καθορίσει εάν ένα υλικό μπορεί να εγχυθεί σε έναν σχηματισμό. Στην περίπτωση της παθητικής αποκατάστασης περιοχής, ο χρόνος ζελατινοποίησης θεωρείται επίσης σημαντικός. Σε αραιωμένα διαλύματα, το κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου έχει πυκνότητα και ιξώδες παρόμοια με αυτά του νερού. Το κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου λόγω της μεγάλης διάρκειας και ελεγχόμενων χρόνων ζελατινοποίησης καθώς και λόγω των εξαιρετικών χαρακτηριστικών σε ανθεκτικότητα καθίσταται ως πιθανό πληρωτικό υλικό. Είναι επίσης χημικά και βιολογικά αδρανές και μη τοξικό. Όταν τα σωματίδια αλληλεπιδρούν με άλλα σωματίδια σχηματίζουν ενδοσωματιδιακούς δεσμούς σιλοξάνης όπως φαίνεται και στην Εικ. 7.7.



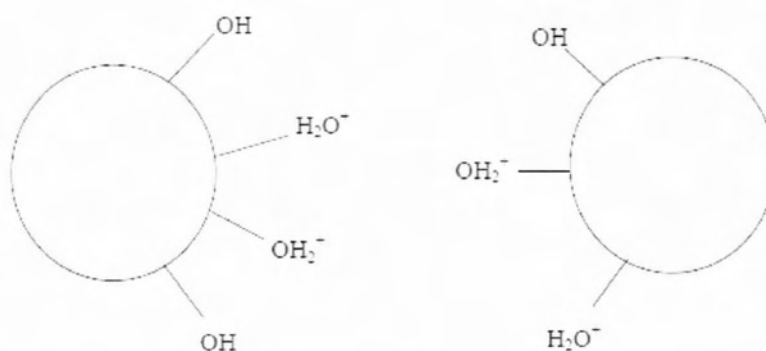
Εικ. 7.7 Σχηματισμός δεσμών σιλοξάνης όταν σωματίδια κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου ζελατινοποιούνται.

Όταν τα σωματίδια αποκτήσουν το επιθυμητό μέγεθος, το διάλυμα σταθεροποιείται ώστε να αποφευχθεί περαιτέρω αύξηση του μεγέθους τους. Το διάλυμα σταθεροποιείται αυξάνοντας το pH, το οποίο προκαλεί στα σωματίδια

ιονισμό με αποτέλεσμα να απωθούνται μεταξύ τους. Η ζελατινοποίηση μπορεί να προκληθεί με τη μείωση των απωθητικών δυνάμεων με κάποιον ελεγχόμενο τρόπο. Αυτό επιτρέπει στα κολλοειδή σωματίδια να πήξουν. Ο χρόνος ζελατινοποίησης καθορίζεται από τον βαθμό αλληλεπίδρασης των σωματιδίων. Τα διαλύματα κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου συχνά σταθεροποιούνται ώστε να αποφευχθεί πήξη (gelling) με χρήση αλκαλικών διαλυμάτων όπως το υδροξείδιο του νατρίου. Τα αλκάλια αντιδρούν με τις επιφάνειες των σωματιδίων, δημιουργώντας αρνητικό φορτίο σε αυτά, προκαλώντας τα να απωθούνται. Τα ιόντα υδροξυλίου που προστίθενται από το αλκαλικό διάλυμα οδηγούν σε καταλυτικό σχηματισμό ζελατίνης, αν και σε υψηλό pH το κολλοειδές πυρίτιο παραμένει σταθερό λόγω του μεγάλου φορτίου των σωματιδίων. Σε χαμηλότερο pH, το φορτίο των σωματιδίων μειώνεται ανάλογα με τη συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου στο διάλυμα. Επομένως, τα σωματίδια αλληλεπιδρούν και σχηματίζουν δεσμούς σιλοξάνης όπως αναπαριστάται και στην Εικ. 7.8 (α). Το αποτέλεσμα είναι ο ελάχιστος χρόνος ζελατινοποίησης να πραγματοποιείται μεταξύ των τιμών 5 και 6 της κλίμακας pH. Όσο οι τιμές πέφτουν κάτω από το 5 τα ιόντα υδροξυλίου εξαφανίζονται και τα σωματίδια είναι πλέον ουδέτερα φορτισμένα όπως φαίνεται στην Εικ. 7.8 (β). Συνεπώς, ο βαθμός σχηματισμού δεσμών σιλοξάνης μειώνεται και ακολουθεί μια αντίστοιχη αύξηση του χρόνου ζελατινοποίησης.



Εικ. 7.8 α) $5 < \text{pH} < 8$: Ο⁻ στην επιφάνεια του ενός σωματιδίου σχηματίζει δεσμό με το H ενός άλλου σωματιδίου και έτσι δημιουργούνται δεσμοί Si-O-Si μεταξύ των μορίων.



Εικ. 7.8 β) $\text{Ph} < 5$: Τα σωματίδια είναι ουδέτερα ή απωθούνται μεταξύ τους.

Ακόμα πιο συγκεκριμένα, μιλώντας για τον χρόνο ζελατινοποίησης του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου αναφέρεται ότι εξαρτάται από παράγοντες όπως, την περιεκτικότητα σε στερεά πυριτίου (silica solids content), το μέγεθος ή την επιφάνεια των σωματιδίων πυριτίου, το pH, το φορτίο των σωματιδίων όπως και από την συγκέντρωση άλατος. Όσο η περιεκτικότητα σε στερεά πυριτίου μειώνεται, ο χρόνος ζελατινοποίησης αυξάνεται όπως και αν το μέγεθος των σωματιδίων του πυριτίου αυξάνεται, τότε πάλι ο χρόνος ζελατινοποίησης θα αυξηθεί. Επίσης, σημειώνεται μεγαλύτερη τάση να ζελατινοποιηθεί για τιμές pH μεταξύ του 5 και 6. Υψηλότερος χρόνος ζελατινοποίησης μπορεί να επιτευχθεί όταν το pH βρίσκεται είτε πάνω από 6, είτε κάτω του 5. Αντίθετα, ο χρόνος ζελατινοποίησης θα μειωθεί με την προσθήκη άλατος στο σταθεροποιημένο διάλυμα κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου. Ο χρόνος ζελατινοποίησης αυξάνεται με την αύξηση μεγέθους των σωματιδίων, ενώ τι ίδιο συμβαίνει με τη μείωση της ειδικής επιφάνειας. Ένας πρόσθετος παράγοντας που σχετίζεται με την παθητική αποκατάσταση περιοχής είναι η παρουσία ιόντων στο έδαφος που πρόκειται να σταθεροποιηθεί. Εάν υπάρχουν ανταλλάξιμα κατιόντα στο έδαφος μπορούν να επηρεάσουν τον χρόνο ζελατινοποίησης. Τέτοια εδάφη μπορούν να μεταβάλλουν την ιοντική ισχύ του διαλύματος καθώς διέρχεται διαμέσου του εδάφους. Αυτό μετέπειτα θα προκαλέσει αλλαγή στον χρόνο ζελατινοποίησης.

Εργαστηριακές δοκιμές

Ακολουθεί η περιγραφή κάποιων εργαστηριακών δοκιμών οι οποίες αφορούν τον χρόνο ζελατινοποίησης και το ιξώδες του κολλοειδούς πυριτίου.

Αναπτύχθηκαν καμπύλες του χρόνου ζελατινοποίησης για διάφορες συγκεντρώσεις τριών τύπων διαλυμάτων κolloειδούς διοξειδίου του πυριτίου (colloidal silica sols). Μέσω αυτών προέκυψαν κάποιες ποιοτικές παρατηρήσεις για όλες τις συγκεντρώσεις αλλά και κάποια αριθμητικά αποτελέσματα για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις που επιλέχθηκαν.

Τα διαλύματα κolloειδούς πυριτίου που επιλέχθηκαν για την εργαστηριακή δοκιμή ήταν το Ludox[®]-SM, Ludox[®]- HS-40, Ludox[®]- TM. Όσον αφορά την προετοιμασία των δειγμάτων, για κάθε τύπο κolloειδούς πυριτίου που θα ελεγχθεί στη δοκιμή, χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι συνδυασμοί συγκέντρωσης πυριτίου και άλατος. Φαίνονται στον Πίν.5 που ακολουθεί.

Πίνακας 5: Δείγματα κolloειδούς πυριτίου για τις καμπύλες του χρόνο ζελατινοποίησης.

Type of Ludox	Silica Concentration (weight %)	NaCl Concentration (N)	pH Range
SM	5	0, 0.01, 0.03, 0.10	5 - 9
SM	7.5	0, 0.01, 0.03, 0.10	5 - 9
SM	10	0, 0.01, 0.03, 0.10	5 - 9
SM + Sand	5	0, 0.01, 0.03, 0.10	5.5 - 8.5
SM + Sand	7.5	0, 0.01, 0.03, 0.10	6 - 8.5
SM + Sand	10	0, 0.01, 0.03, 0.10	7 - 9
HS	10	0.10	5 - 9
HS	15	0.10	5 - 9
HS + Sand	5	0.10	7 - 8
HS + Sand	10	0.10	6.5 - 8
TM	10	0, 0.01, 0.03, 0.10	5 - 9
TM	15	0.10	5 - 9
TM	20	0.10	5 - 9
TM + Sand	10	0.10	6 - 7.5
TM + Sand	15	0.10	5 - 6.5

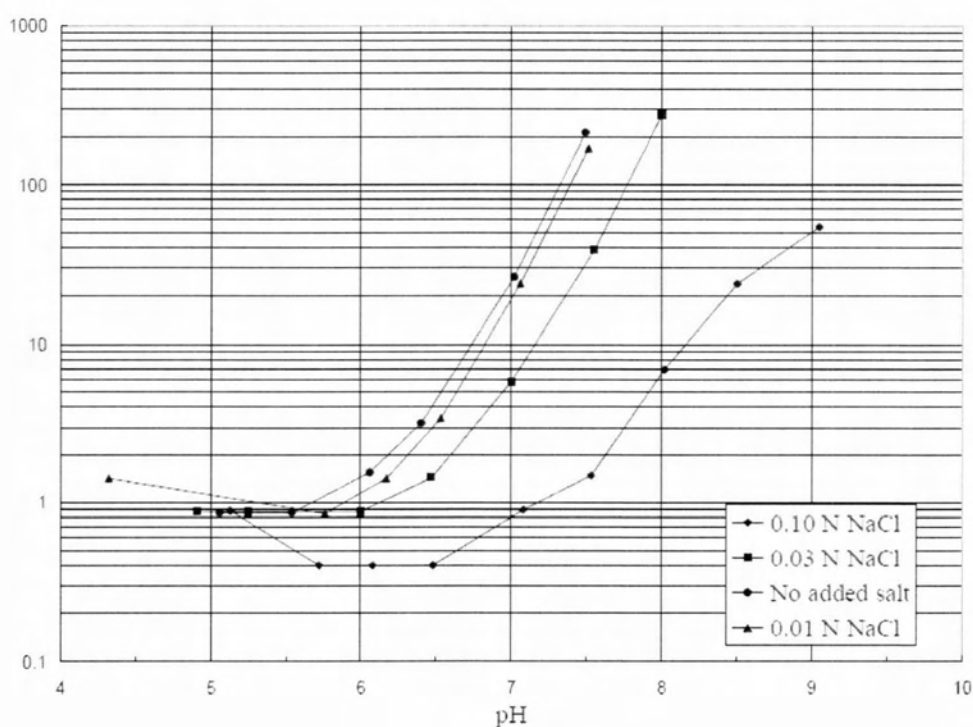
Για κάθε συγκέντρωση πυριτίου και άλατος, αναπτύχθηκαν μια σειρά από δείγματα σε διάφορες τιμές της κλίμακας pH. Το pH κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 9 και 5 περίπου με αύξηση σε βήματα κατά 0,5 του pH. Για τη δοκιμή χρησιμοποιήθηκαν πλαστικοί δοκιμαστικοί σωλήνες των 60 χιλιοστόλιτρων. Επίσης, για την παρατήρηση του χρόνου ζελατινοποίησης και του ιξώδους χρησιμοποιήθηκαν μαρμαροσφαιρίδια, διότι δεν αλληλεπιδρούν με το κolloειδές πυρίτιο και δεν θα προκαλέσουν μεταβολή στους χρόνους ζελατινοποίησης.

Χρόνος ζελατινοποίησης

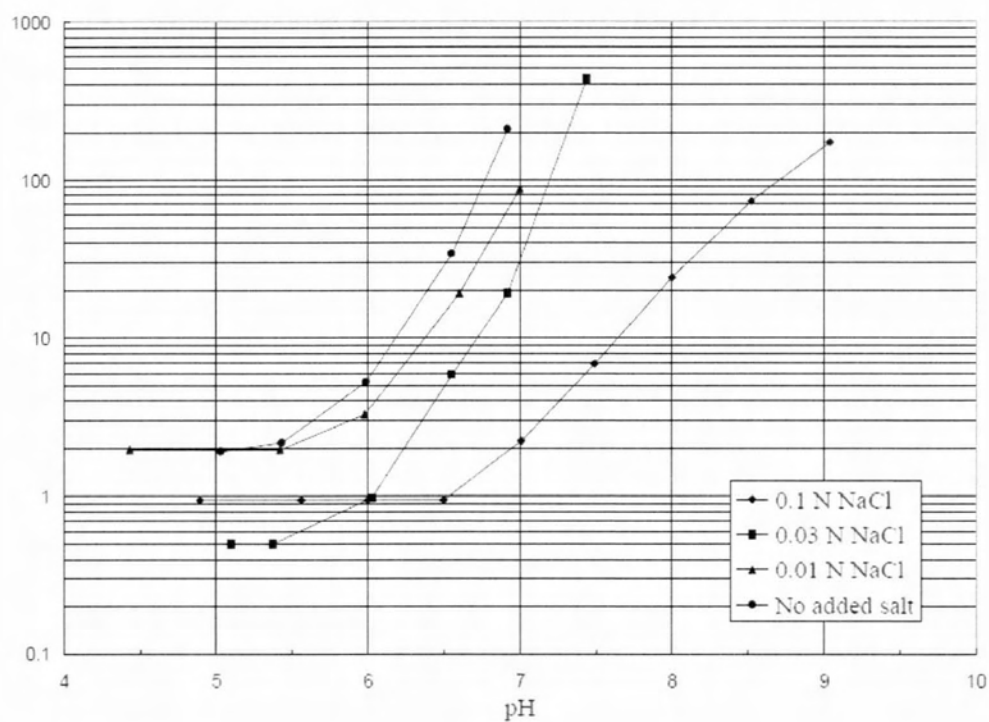
Αρχικά, αναφέροντας τη δοκιμή που αφορά τον χρόνο ζελατινοποίησης, υλοποιήθηκε αναποδογυρίζοντας (inverting) τα δείγματα και παρατηρώντας το μάρμαρο (μάρμαρο) να πέφτει από την μια άκρη του σωλήνα στην άλλη. Ο βαθμός ζελατινοποίησης μπορεί να συσχετισθεί με την ταχύτητα με την οποία το μάρμαρο θα πέσει από την κορυφή μέχρι το κάτω μέρος του σωλήνα. Αρχικά, το μάρμαρο θα κάνει λιγότερο από ένα δευτερόλεπτο για να πέσει στην κάτω άκρη του σωλήνα. Αυτό αποτελεί και το πρώτο στάδιο της ζελατινοποίησης. Όσο το κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου αρχίζει να συμπυκνώνεται, το μάρμαρο θα παραμείνει κολλημένο για λίγα δευτερόλεπτα στον πάτο του σωλήνα αφού αναποδογυριστεί και προτού αρχίσει να πέφτει στην άλλη άκρη του σωλήνα. Αυτό αποτελεί το δεύτερο στάδιο. Όσο η πυκνωση συνεχίζεται, το μάρμαρο θα χρειάζεται περισσότερο χρόνο για να διανύσει την απόσταση από τη μια άκρη του σωλήνα στην άλλη διαμέσου του διαλύματος. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης, θεωρήθηκε ότι πραγματοποιήθηκε ζελατινοποίηση όταν το μάρμαρο χρειάστηκε περισσότερο από 15 δευτερόλεπτα να διανύσει αυτή την απόσταση του δοκιμαστικού σωλήνα. Αυτό θεωρείται και το τέταρτο ή πέμπτο στάδιο της διαδικασίας ζελατινοποίησης. Η κατάληξη της διαδικασίας είναι η μετατροπή του υλικού σε σφιχτή ζελατίνη που είναι και το τελικό στάδιο αυτής (δέκατο στάδιο). Στην περίπτωση εξαιρετικά χαμηλών συγκεντρώσεων ή πολύ μεγάλων χρόνων ζελατινοποίησης, η διαδικασία ολοκληρωνόταν πριν φτάσει στο δέκατο στάδιο. Στις Εικ.36, 37 και 38 παρουσιάζονται οι καμπύλες του χρόνου ζελατινοποίησης που προκύπτουν χαρακτηριστικά για το διάλυμα Ludox-SM με συγκέντρωση 10%, 7,5% και 5% αντίστοιχα για χρόνους ζελατινοποίησης από 50 έως 100 μέρες. Φαίνεται από την Εικ.36 ότι όταν χρησιμοποιηθεί ένα διάλυμα Ludox-SM συγκέντρωσης 10% σε συνδυασμό με τις χαμηλές ιονικές δυνάμεις, μια μικρή μεταβολή του pH μπορεί να προκαλέσει μεγάλη μεταβολή στον χρόνο ζελατινοποίησης. Όταν δεν προστίθεται καθόλου αλάτι στο διάλυμα, για χρόνο ζελατινοποίησης 50 ημερών, το pH βρίσκεται περίπου στο 7,2 (a gel time of 50 days occurs at a pH of about 7,2), ενώ χρόνος ζελατινοποίησης 100 ημερών παρουσιάζεται για pH περίπου 7,3. Όταν το διάλυμα παρουσιάζει ιονική δύναμη 0,01 N, οι χρόνοι ζελατινοποίησης 50 και 100 ημερών αντιστοιχούν σε τιμές pH 7,2 και 7,4 αντίστοιχα. Όταν το διάλυμα χαρακτηρίζεται από ιονική δύναμη των

0,03 N, οι χρόνοι ζελατινοποίησης των 50 και 100 ημερών αντιστοιχούν σε pH 7,6 και 7,8. Τέλος για ιονική δύναμη του 0,1 N, ο χρόνος ζελατινοποίησης 50 ημερών αντιστοιχεί σε τιμή pH ίση με 9. Αυτός ήταν και ο μεγαλύτερης διάρκειας χρόνος ζελατινοποίησης για αυτή τη συγκέντρωση του διαλύματος Ludox-SM με ιονική δύναμη 0,1 N NaCl.

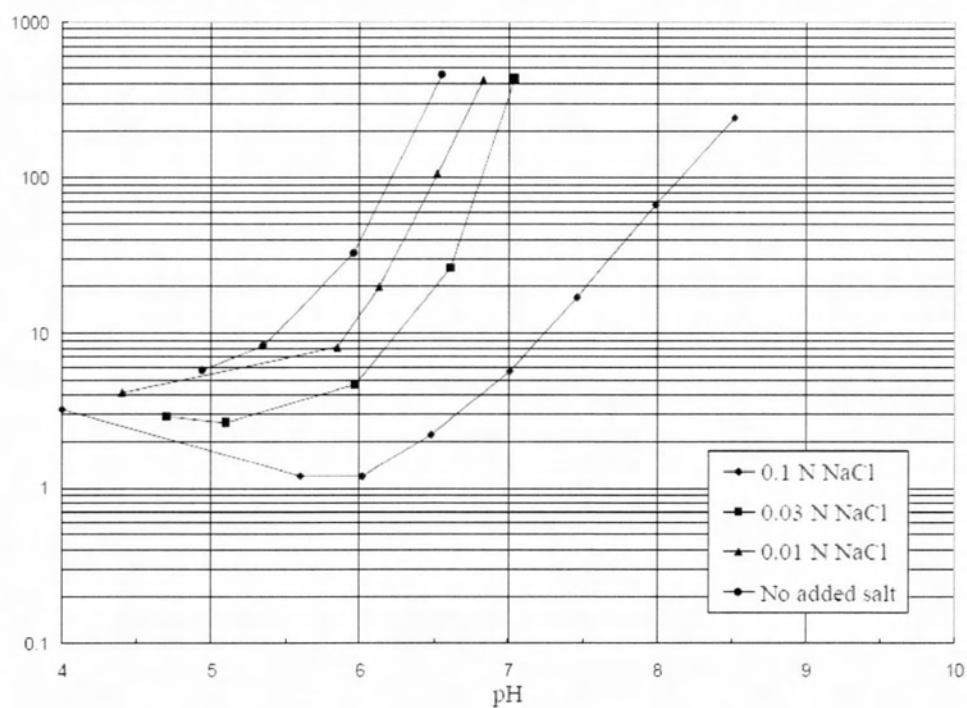
Παρόμοιες τάσεις παρατηρήθηκαν και για συγκεντρώσεις 7,5% και 5% διαλύματος Ludox-SM, αν και είναι δυνατοί μεγαλύτερης διάρκειας χρόνοι ζελατινοποίησης που αντιστοιχούν σε χαμηλότερες τιμές της κλίμακας pH. Οι παρατηρήσεις αυτές φαίνονται στις Εικ.37 και 38. Στην περίπτωση μη προσθήκης άλατος, για συγκέντρωση 7,5%, οι χρόνοι ζελατινοποίησης των 50 και 100 ημερών αντιστοιχούν σε τιμές pH ίσες με 6,6 και 6,8 αντίστοιχα. Για συγκέντρωση 5% και χωρίς την προσθήκη άλατος, οι χρόνοι ζελατινοποίησης, των 50 και 100 ημερών προέκυψαν σε τιμές pH του 6,1 και 6,3 αντίστοιχα. Με ιονική δύναμη 0,1 N οι χρόνοι ζελατινοποίησης των 50 και 100 ημερών παρουσίασαν pH 8,4 και 8,7 αντίστοιχα για το διάλυμα Ludox-SM συγκέντρωσης 7,5%, ενώ για το διάλυμα Ludox-SM συγκέντρωσης 5% οι αντίστοιχες τιμές pH είναι 7,8 και 8,2.



Εικ.36 Οι καμπύλες του χρόνου ζελατινοποίησης για συγκέντρωση 10% για το διάλυμα Ludox-SM.



Εικ. 7.9 Οι καμπύλες του gel time για συγκέντρωση 7,5% για το διάλυμα Ludox-SM.

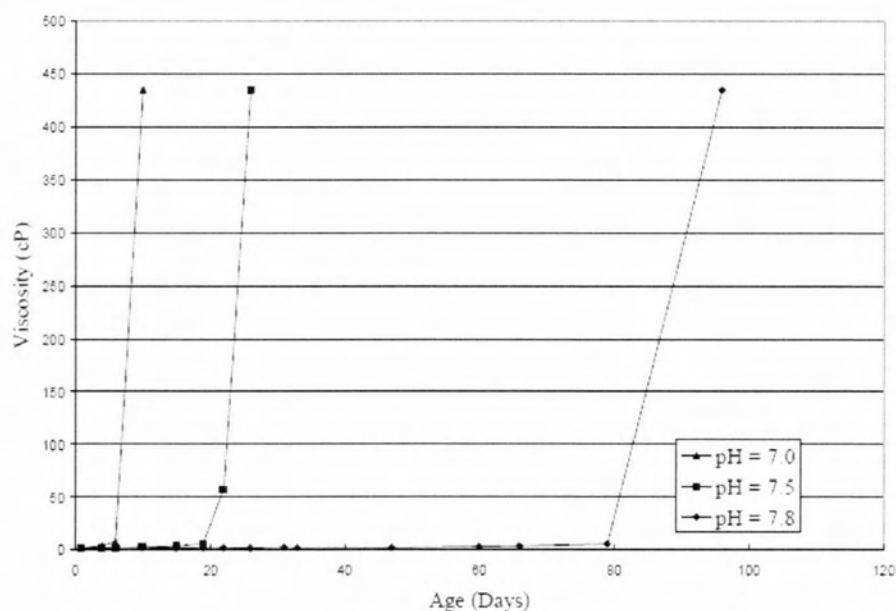


Εικ. 7.10 Οι καμπύλες του gel time για συγκέντρωση 5% για το διάλυμα Ludox-SM.

Ιξώδες

Οι ερευνητές παράλληλα με τον έλεγχο του χρόνου ζελατινοποίησης, εστίασαν την προσοχή τους στην παρακολούθηση του ιξώδους του διαλύματος. Το χρονικό διάστημα που έκανε το μάρμαρο να κινηθεί διαμέσου του ρευστοκονιάματος, αποτελούσε και μια ποιοτική πληροφορία για το ιξώδες. Από αυτές τις παρατηρήσεις φάνηκε ότι το ιξώδες παρέμενε αρκετά χαμηλό μέχρι λίγο πριν την ζελατινοποίηση. Για ποσοτικές μετρήσεις του ιξώδους χρησιμοποιήθηκε το περιστρεφόμενο ιξωδόμετρο Brookfield (Brookfield rotating viscometer). Όρισαν το ιξωδόμετρο στις 200 στροφές ανά λεπτό και η δοκιμή διήρκησε για 30 δευτερόλεπτα. Όσο το ιξώδες αύξανε, οι στροφές ανά λεπτό μειωνόντουσαν μέχρι να παραμείνουν στα όρια του οργάνου.

Από τα αποτελέσματα σημειώνεται ότι το ιξώδες πρέπει να παραμένει λιγότερο από περίπου 5 cP για το περισσότερο του χρόνου ζελατινοποίησης και ύστερα να αυξηθεί ραγδαία μόλις ξεκινήσει η ζελατινοποίηση. Ένα αντιπροσωπευτικό διάγραμμα είναι αυτό στην Εικ. 7.11 που αφορά το διάλυμα Ludox-HS συγκέντρωσης 15%.



Εικ. 7.11 Η εξέλιξη του ιξώδους για το διάλυμα Ludox-HS με συγκέντρωση 15%.

Το διάγραμμα παρουσιάζει τρία δείγματα διαλύματος Ludox-HS συγκέντρωσης 15% με διαφορετικούς χρόνους ζελατινοποίησης. Το δείγμα με τιμή pH ίση με 7 χαρακτηρίζεται από έναν χρόνο ζελατινοποίησης των περίπου 10 ημερών. Το ιξώδες παραμένει κάτω της τιμής των 5cP για 5 μέρες και ύστερα αυξάνεται ταχέως έως να σχηματισθεί μια ζελατίνη στις περίπου 10 ημέρες. Το δείγμα με pH ίσο με 7,5 παρουσιάζει χρόνος ζελατινοποίησης περίπου 26 ημερών. Το ιξώδες αυξάνεται έως την τιμή 60 περίπου ύστερα από 21 ημέρες και συνεχίζει να αυξάνεται μέχρι το δείγμα να ζελατινοποιείται στις περίπου 26 ημέρες. Το δείγμα με pH ίσο με 7,8 παρουσιάζει χρόνο ζελατινοποίησης περίπου 105 ημερών. Στις 79 ημέρες, το ιξώδες είχε τιμή ίση με 5,5 cP. Κατά τη διάρκεια των επόμενων 16 ημερών το ιξώδες αυξήθηκε στα 435 cP και a firm gel σχηματίστηκε μέχρι τις 105 ημέρες.

Επομένως, βάσει των συγκεκριμένων αποτελεσμάτων καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το διάλυμα κολλοειδούς πυριτίου διατηρεί ένα αρκετά χαμηλό ιξώδες μέχρι λίγο πριν από την πήξη. Σε πιο σύντομους χρόνους ζελατινοποίησης, η μετάβαση στις διάφορες καταστάσεις ζελατινοποίησης φαίνεται να είναι πιο γρήγορη από την μετάβαση με μεγαλύτερους χρόνους ζελατινοποίησης. Σε μεγαλύτερους χρόνους ζελατινοποίησης, το ιξώδες παραμένει αρκετά χαμηλά για ένα μεγάλο μέρος του χρόνου ζελατινοποίησης, αλλά επίσης χρειάζεται περισσότερο χρόνο για να σχηματισθεί μια σφιχτή ζελατίνη αφού ξεκινήσει η διαδικασία ζελατινοποίησης.

Αντοχή

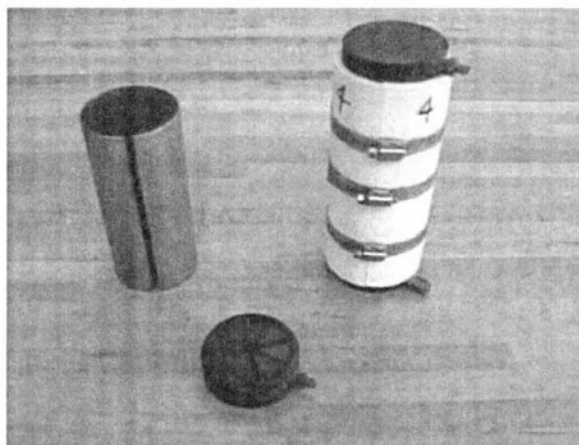
Προκειμένου να προσδιορισθούν τα χαρακτηριστικά αντοχής, υδραυλικής αγωγιμότητας, ανθεκτικότητας και διάρκειας πραγματοποιήθηκαν κάποιες δοκιμές από τους Yonekura και Miwa (1993) σε σταθεροποιημένες άμμους χρησιμοποιώντας κολλοειδές πυρίτιο. Εισαγωγικά αναφέρεται ότι αμμώδη εδαφικά υλικά εμποτίστηκαν (were grouted) με 32% διαλύματος κολλοειδούς πυριτίου. Η μονοαξονική θλιπτική αντοχή των εμποτισμένων (grouted) άμμων ήταν περίπου 7 kips per square foot (ksf) κατά την έναρξη της δοκιμής και αυξήθηκε αδιάκοπα για πάνω από 100 μέρες σε μια τελική αντοχή πάνω από 25 ksf. Δείγματα ζελατίνης κολλοειδούς πυριτίου διατηρήθηκαν κορεσμένα για περισσότερο από 1000 μέρες και ελέγχθηκαν για την εξέλιξη συναίρεσης και

απόπλυσης του πυριτίου. Η συναίρεση ως φαινόμενο περιγράφεται ως η συρρίκνωση μιας ζελατίνης που συνοδεύεται από την έκκριση υγρού. Ο λόγος έκπλυσης του πυριτίου υπολογίζεται ως η ποσότητα του πυριτίου που leached στο νερό διαιρεμένο με την ποσότητα πυριτίου της αρχικής ζελατίνης. Δεν παρατηρήθηκε ουσιαστικά καθόλου συναίρεση ή απόπλυση κατά την διάρκεια αυτών των δοκιμών. Επίσης, δείγματα ζελατίνης κολλοειδούς πυριτίου που βυθίστηκαν σε αλκαλικό και όξινο νερό για 100 μέρες δεν παρουσίασαν ούτε αυτά συναίρεση. Οι Yonekura και Miwa (1993) αναφέρουν μειωμένη διαπερατότητα in grouted δείγματα για περιόδους μέχρι περίπου 5 χρόνια, παρόλο που δεν αναφέρθηκαν τιμές ειδικής υδραυλικής αγωγιμότητας. Μια άλλη αναφορά των Noll et al. (1992) δηλώνει για τα ρευστοκονιάματα κολλοειδούς πυριτίου ότι προκειμένου να παραμένουν σταθερά για μεγάλες περιόδους χρειάζεται να διατηρούνται κορεσμένα και το pH να βρίσκεται μεταξύ του 3 και του 9. Στην συνέχεια, οι Persoff et al. (1997) πραγματοποίησαν δοκιμές ώστε να καθοριστεί η επίδραση της αραίωσης και των ρυπαντών των προσμίξεων στην αντοχή και στην υδραυλική αγωγιμότητα άμμων με την ενσωμάτωση ζελατίνης κολλοειδούς πυριτίου. Διαπίστωσαν ότι η μονοαξονική θλιπτική αντοχή αυξήθηκε ενώ η υδραυλική αγωγιμότητα μειώθηκε με αύξηση της συγκέντρωσης κολλοειδούς πυριτίου στο ρευστοκονίαμα (grout). Χαρακτηριστικά, ένα δείγμα με 20% κολλοειδές πυρίτιο έχει αντοχή περίπου 14 ksf σε 349 μέρες. Η υδραυλική αγωγιμότητα μειώνεται από περίπου 10^{-7} cm/s με 7,4% πυρίτιο σε 10^{-9} cm/s με 27% πυρίτιο.

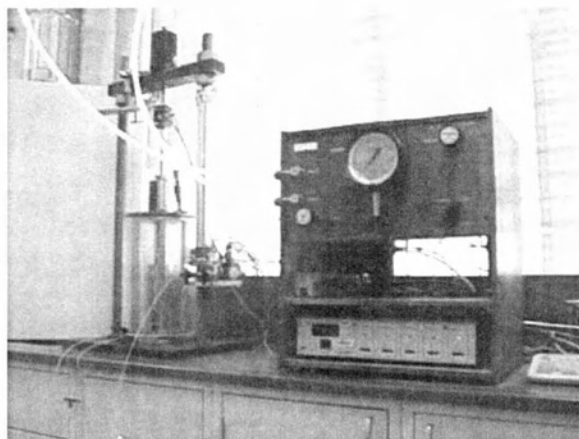
Πιο συγκεκριμένα όσον αφορά τις δοκιμές αντοχής των σταθεροποιημένων αμμωδών υλικών, επισημαίνεται πως ο σκοπός τους είναι να προσδιορισθεί εάν τα αμμώδη εδαφικά υλικά θα συμπεριφερθούν ικανοποιητικά υπό τις προτεινόμενες σεισμικές συνθήκες φόρτισης, δηλαδή να προσδιορισθεί εάν το ρευστοκονίαμα κολλοειδούς πυριτίου μπορεί να σταθεροποιήσει επιτυχώς χαλαρές άμμους ώστε να αποφευχθεί υπερβολική παραμόρφωση κατά τη διάρκεια κυκλικής φόρτισης και να καθορισθεί η ελάχιστη συγκέντρωση κολλοειδούς πυριτίου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να παρέχει επαρκή αντοχή ώστε να σταθεροποιήσει το έδαφος. Όσο λιγότερη είναι η συγκέντρωση που απαιτείται, τόσο λιγότερο ακριβή είναι η τεχνολογία που θα εφαρμοσθεί. Κάθε σεισμικό γεγονός θεωρείται ένα τυχατικό φαινόμενο που διαθέτει μοναδική χρονική ιστορία. Η σεισμική φόρτιση που δέχεται κάθε εδαφικός σχηματισμός στο πεδίο εξαρτάται από

παράγοντες όπως το μέγεθος του σεισμού, την απόσταση του επίκεντρου από την περιοχή και το βάθος στο οποίο παρουσιάζεται το επίκεντρο. Οι κυκλικές εργαστηριακές δοκιμές είναι δεδομένο πως δεν μπορούν να αναπαράγουν τις συνθήκες τάσεων που υπάρχουν κατά τις πραγματικές σεισμικές καταπονήσεις, αλλά μπορούν να μας δώσουν μια ιδέα του πως ο σταθεροποιημένος εδαφικός σχηματισμός μπορεί να συμπεριφερθεί εάν αυτός υποβληθεί σε μια σεισμική φόρτιση.

Η δοκιμή που χρησιμοποιείται σε αυτή την περίπτωση είναι η τριαξονική κυκλική δοκιμή η οποία αποτελεί μια μέθοδο προσδιορισμού της αντίστασης της υδροποίησης (liquefaction resistance) και της κυκλικής αντοχής του εδάφους. Πιο αναλυτικά, σε αυτή τη δοκιμή ένα κυλινδρικό δείγμα τοποθετείται μεταξύ δύο πλακών πιεστηρίου και το οποίο περιβάλλεται από μια ελαστική μεμβράνη (latex). Το δείγμα τοποθετείται μέσα σε έναν θάλαμο (triaxial chamber) και υποβάλλεται σε τριαξονική καταπόνηση. Το δείγμα αρχικά είναι κορεσμένο και φορτίζεται με με ένα ταλαντούμενο παράγοντα απόκλισης τάσης. Επίσης σημειώνεται ότι η αποστράγγιση επιτρέπεται κατά τη συμπύκνωση αλλά απαγορεύεται κατά την κυκλική φόρτιση. Κατά τη διάρκεια της κυκλικής φόρτισης, η πίεση των πόρων αυξάνεται, προκαλώντας μείωση στην ενεργή τάση και ενώ συμβαίνει αυτό το δείγμα πιέζεται αξονικά. Οι εικόνες 7.12 και 7.13 δείχνουν κάποια στοιχεία του εργαστηριακού εξοπλισμού της δοκιμής.



Εικ. 7.12. Από τα αριστερά στα δεξιά, καλούπια από ανοξείδωτο χάλυβα, platen, καλούπι PVC για τη διαμόρφωση των σταθεροποιημένων δειγμάτων άμμου.



Εικ. 7.13. Το σύστημα τριαξονικής δοκιμής.

Η ρευστοποίηση μπορεί να οριστεί ως το σημείο όπου η πίεση των πόρων ισούται με την αρχική ενεργή τριαξονική πίεση ή όταν επιτευχθεί μια ορισμένη τιμή αξονικής παραμόρφωσης (axial strain). Για τους σκοπούς αυτής της μελέτης ως ο πιο σημαντικός παράγοντας θεωρήθηκε η παραμόρφωση (the strain). Μια επιπλέον πληροφορία είναι ότι οι κυκλικές τριαξονικές δοκιμές ερμηνεύονται σε όρους κυκλικός λόγος τάσης (cyclic stress ratio) και αριθμού κύκλων μέχρι την αρχική ρευστοποίηση (number of cycles to initial liquefaction). Μια σημαντική παρατήρηση είναι ότι ένας τρόπος να προσδιοριστεί το εάν η διαδικασία υλοποιήθηκε επιτυχώς, είναι με τη δημιουργία μιας καμπύλης κυκλικής αντίστασης (a cyclic resistance curve) για τις ανεπεξέργαστες άμμους αλλά και για τις επεξεργασμένες, ώστε να γίνει σύγκριση και να σημειωθεί η ύπαρξη βελτίωσης. Εάν οι σταθεροποιημένες άμμοι απαιτούν περισσότερους κύκλους για να ρευστοποιηθούν, τότε η διαδικασία επεξεργασίας μπορεί να θεωρηθεί επιτυχημένη.

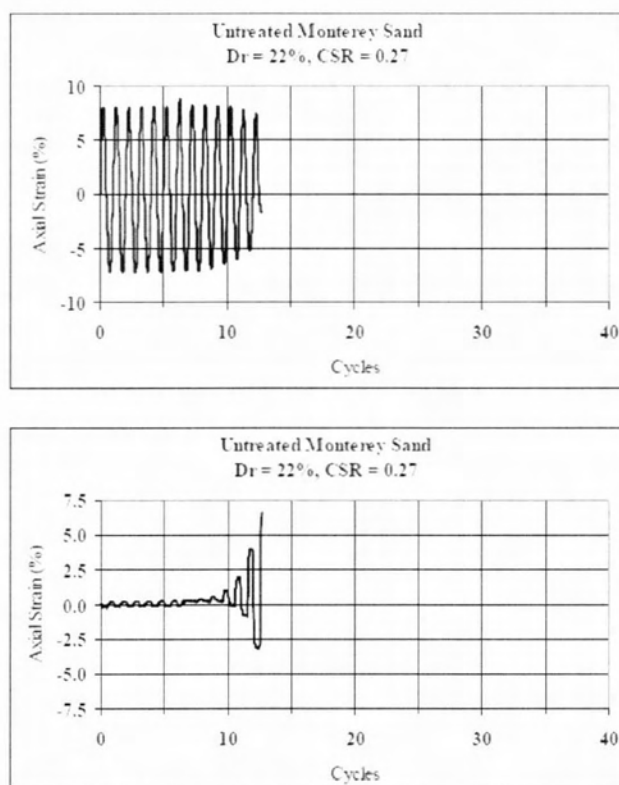
Μέχρι στιγμής έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες ρευστοποίησης σε ανεπεξέργαστες άμμους, όμως ελάχιστες πάνω σε άμμους επεξεργασμένες με τσιμέντο ή με χημικά ρευστοκονιάματα. Αρχικά επισημαίνεται η έρευνα των Clough et al. (1989) που εξέτασαν την επίδραση της ασθενούς τσιμεντοποίησης στην αντίσταση ρευστοποίησης της άμμου. Προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα. Πρώτον, η συμπεριφορά χαλαρής άμμου με τσιμέντο (cemented sand) είναι παρόμοια με τη συμπεριφορά μιας πυκνότερης και χωρίς την προσθήκη τσιμέντου άμμο. Δεύτερον, η αντίσταση σε ρευστοποίηση αυξάνεται όσο ο βαθμός

τσιμέντωσης αυξάνεται. Επιπλέον, παρατηρήθηκε πως με την ύπαρξη λεπτών κομματιών γυαλιού σε άμμους με τσιμέντο, αυτά μειώνουν την αντίσταση σε ρευστοποίηση. Τέλος, προέκυψε το συμπέρασμα πως ύστερα από ένα συγκεκριμένο επίπεδο τσιμέντωσης, το έδαφος ουσιαστικά δεν ρευστοποιείται καθόλου. Στη συνέχεια, οι Saxena et al. (1988) κατέληξαν στο ότι ακόμα και μια μικρή ποσότητα τσιμέντου, αυξάνει σημαντικά την κυκλική αντοχή, συγκρινόμενη με αυτή των άμμων χωρίς τσιμέντο. Μια άλλη μελέτη που αναφέρεται είναι αυτή των Maher et al. (1994a), οι οποίοι πραγματοποίησαν κάποιες μονοτονικές και κυκλικές δοκιμές σε δείγματα άμμου Ottawa επεξεργασμένα με πυριτικό νάτριο, ακρυλικό πολυμερές και ενσωματωμένα λεπτόκκοκα τσιμεντοειδή υλικά. Οι άμμοι είχαν σχετικές πυκνότητες 41 και 65 τοις εκατό. Επίσης είχαν κορεσθεί πριν τη δοκιμή, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο κορεσμού σε κενό (Rad and Clough 1984). Οι Maher et al. (1994a) συμπέραναν ότι η επεξεργασία με πυριτικό νάτριο σε συγκεντρώσεις μεταξύ 20 και 60 τοις εκατό αυξάνουν την αντίσταση σε ρευστοποίηση της άμμου από τρεις έως και έξι φορές περισσότερο από την ανεπεξέργαστη άμμο. Ομοίως, η χρήση ρευστοκονιάματος ακρυλικού πολυμερούς αύξησε την αντίσταση σε ρευστοποίηση από δύο έως τέσσερις φορές περισσότερο σε σχέση με την ανεπεξέργαστη άμμο. Τέλος, επεξεργασμένες άμμοι με ενσωματωμένα λεπτόκκοκα τσιμεντοειδή υλικά ύστερα από έλεγχο κυκλικής καταπόνησης με ρυθμό μεταξύ 0,3 και 1,0, δεν ρευστοποιήθηκαν καθόλου.

Στην πορεία ακολουθεί μια πιο αναλυτική αναφορά πάνω στα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δοκιμές αντοχής που υλοποιήθηκαν πάνω σε σταθεροποιημένες άμμους. Η δοκιμασία περιλαμβάνει τη χρήση διαφορετικών ποιοτήτων κολλοειδούς πυριτίου και σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ώστε να προσδιορισθεί η ελάχιστη συγκέντρωση που απαιτείται για να σταθεροποιηθεί επαρκώς το έδαφος.

Χαλαρές άμμοι σταθεροποιήθηκαν με διαφορετικά ποσοστά κολλοειδούς πυριτίου και υποβλήθηκαν και σε στατική αλλά και σε κυκλική φόρτιση. Γενικά, τα δείγματα που σταθεροποιήθηκαν με υψηλές συγκεντρώσεις κολλοειδούς πυριτίου διέθεταν υψηλές στατικές και κυκλικές αντοχές και δέχτηκαν μικρότερη παραμόρφωση κατά τη διάρκεια της κυκλικής φόρτισης. Οι άμμοι που σταθεροποιήθηκαν με χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν αντοχή κατά την κυκλική φόρτιση σε ικανοποιητικό βαθμό, όμως παρουσίασαν ελαφρώς

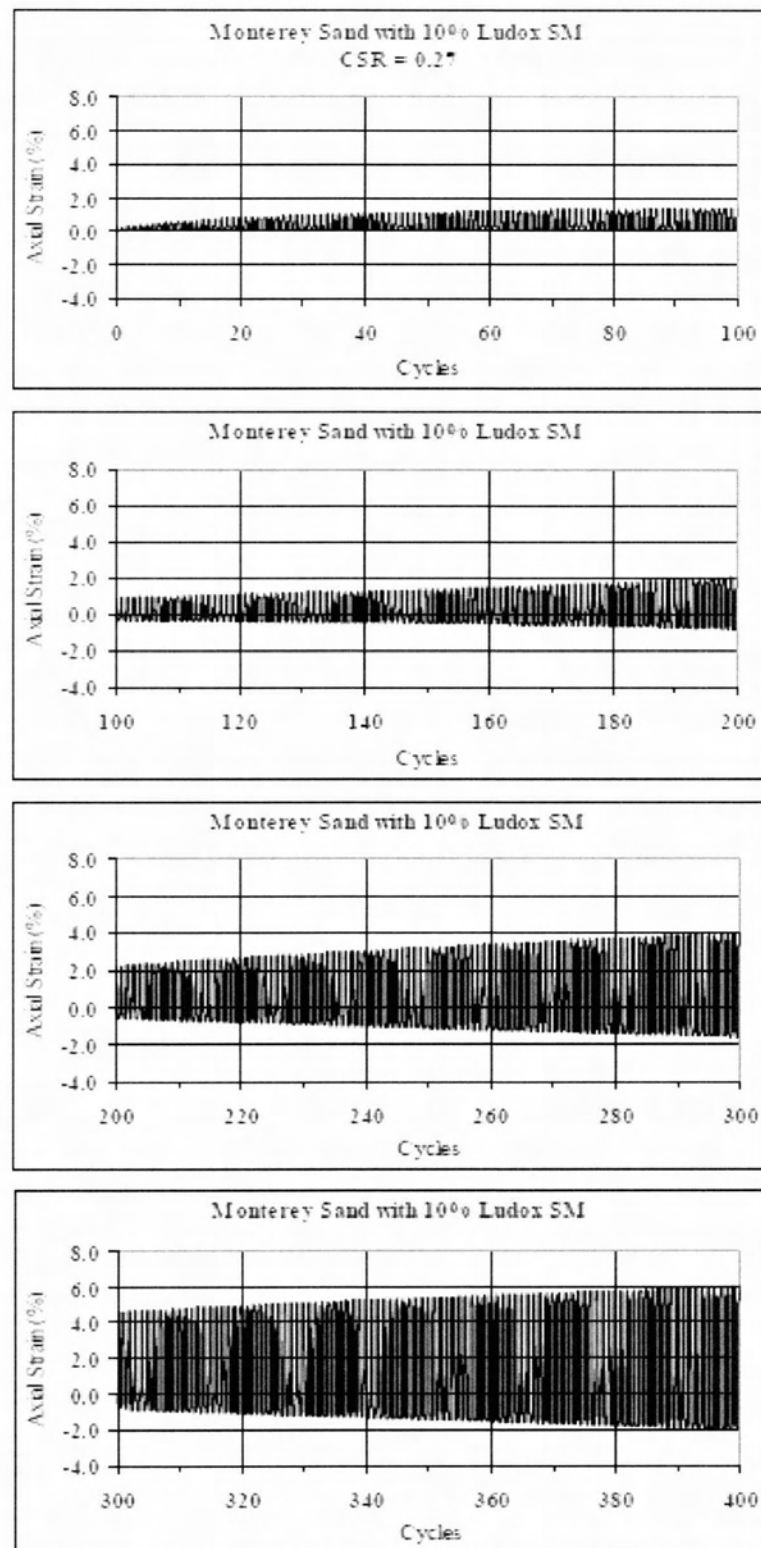
μεγαλύτερη παραμόρφωση. Επιπρόσθετα, άμμοι σταθεροποιημένες με ρευστοκονίαμα κολλοειδούς πυριτίου συμπεριφέρονται περισσότερο σαν πιο πυκνές άμμους. Ο ρυθμός κυκλικής καταπόνησης (Cyclic Stress Ratio-CSR) ορίζεται, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ως ο λόγος της μέγιστης κυκλικής διατμητικής τάσης προς την αρχική ενεργή θλιπτική τάση. Η αξονική παραμόρφωση για ανεπεξέργαστη άμμο με ρυθμό κυκλικής καταπόνησης ίσο με 0,27 φαίνεται στην Εικ. 7.14.



Εικ. 7.14 Σχέση κυκλικής τάσης–παραμόρφωσης για ανεπεξέργαστη άμμο Monterey.

$Dr = 22\%$, $CSR=0.27$.

Η ανεπεξέργαστη άμμος παρουσίασε 1, 2 και 5 τοις εκατό διπλό πλάτος παραμόρφωσης στους 11, 11 και 12 κύκλους αντίστοιχα και κατέρρευσε ύστερα από 13 κύκλους φόρτισης. Η αξονική παραμόρφωση άμμου με την ίδια σχετική πυκνότητα και ρυθμό κυκλικής καταπόνησης, αλλά επεξεργασμένη με 10% Ludox-SM, φαίνεται στην Εικ. 7.15.

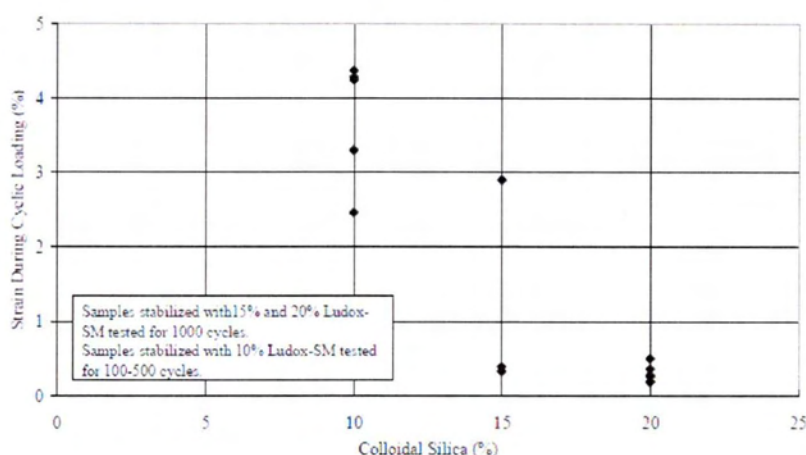


Εικ. 7.15 Κυκλική σχέση τάσης-παραμόρφωσης επεξεργασμένης άμμου με 10% Ludox-SM.

$D_r=22\%$, $CSR=0.27$

Το επεξεργασμένο δείγμα απαίτησε 35, 159 και 276 κύκλους ώστε να φτάσει το 1, 2 και 5 τοις εκατό διπλό πλάτος παραμόρφωσης, αντίστοιχα. Το δείγμα επίσης δεν κατέρρευσε ποτέ και παρουσίασε αστράγγιστη αντοχή ίση με 1,8 psi ύστερα από 400 κύκλους φόρτισης. Συγκριτικά, ένας σεισμός έντασης 7,5 αναμένεται να δημιουργήσει μόλις 15 εξαιρετικά ομοιόμορφους κύκλους τάσης. (Seed and Idriss 1982)

Κυκλικές τριαξονικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα σταθεροποιημένα με Ludox-SM με συγκεντρώσεις 10, 15 και 20 τοις εκατό. Κατά την δοκιμή με ρυθμο κυκλικής καταπόνησης ίσο με 0,40, τα δείγματα με συγκέντρωση 15% και 20% Ludox-SM υπέδειξαν πολύ μικρή παραμόρφωση κατά τους 1000 κύκλους φόρτισης, όπως φαίνεται και στην Εικ. 7.16.

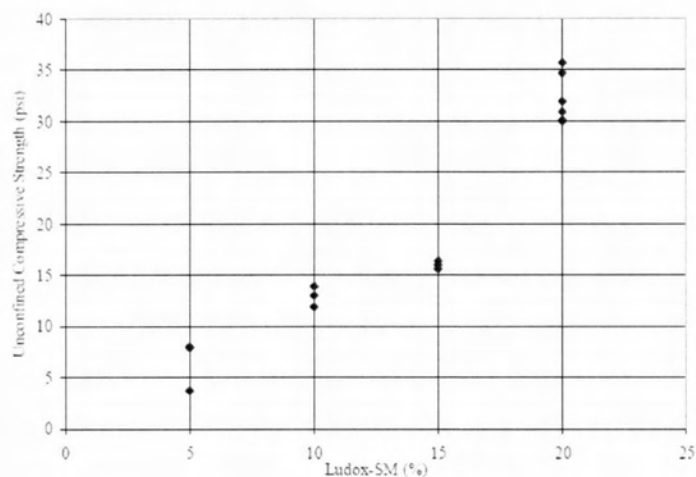


Εικ. 7.16 Percent Ludox-SM versus strain during cyclic loading at CSR = 0.40.

Τα δείγματα που σταθεροποιήθηκαν με 10% Ludox-SM παρουσίασαν μέχρι 5% παραμόρφωση όταν φορτίζεται στον ίδιο ρυθμό κυκλικής καταπόνησης για 100 έως 500 κύκλους φόρτισης και παρέμεινε άθικτο κατά τη διάρκεια και ύστερα από τη φόρτιση. Επομένως, αναμένεται μια συγκέντρωση 10% Ludox-SM να είναι ικανή να σταθεροποιήσει επαρκώς το εδαφικό υλικό.

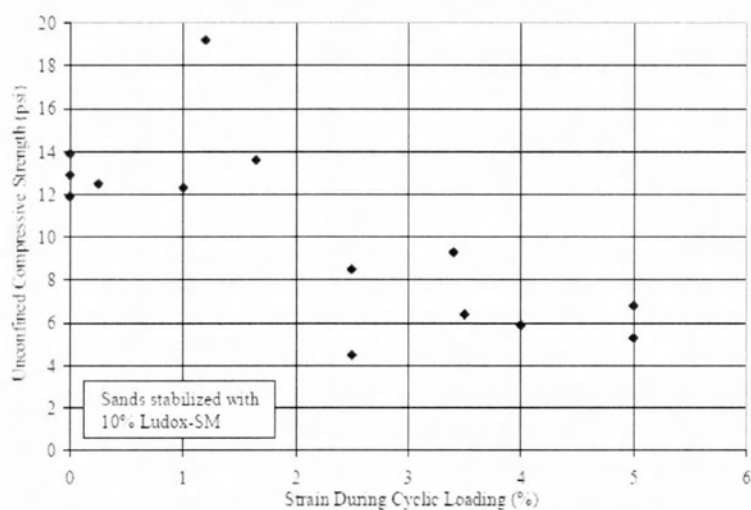
Στην πορεία πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ανεμπόδιστης θλίψης (unconfined compression-UC) και δοκιμές μη συμπυκνωμένες αστράγγιστες (unconsolidated and drained-UU) προκειμένου να προσδιορισθούν οι βασικές αντοχές για διάφορες συγκεντρώσεις ρευστοκονιάματος κολλοειδούς πυριτίου. Οι δοκιμές αυτές επίσης πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα τα οποία υποβλήθηκαν σε κυκλική φόρτιση ώστε να προσδιορισθούν οι απομένουσες αντοχές. Βρέθηκε ότι ο βαθμός της παραμόρφωσης που παρουσιάστηκε κατά την κυκλική δοκιμή επηρέασε την

απομείνουσα αντοχή των σταθεροποιημένων άμμων. Τα δείγματα που παρουσίασαν τη μεγαλύτερη παραμόρφωση σημείωσαν αντίθετα τη μικρότερη απομείνουσα αντοχή. Η μέση αρχική τιμή αντοχής της ανεμπόδιστης θλίψης κυμάνθηκε από 6,6 psi σε μια συγκέντρωση 5% Ludox-SM έως 32,4 psi σε μια συγκέντρωση 20% Ludox-SM όπως φαίνεται και στην Εικ. 7.17.



Εικ. 7.17 Αντοχή ανεμπόδιστης θλίψης σταθεροποιημένων άμμων.

Ύστερα από κυκλική φόρτιση, η αντοχή κυμάνθηκε βάσει της παραμόρφωσης που παρουσίασαν κατά την κυκλική φόρτιση. Η αντοχή των δειγμάτων ως συνάρτηση της παραμόρφωσης που πετυχαίνεται κατά την κυκλική φόρτιση φαίνεται στην Εικ. 7.18.



Εικ. 7.18 Αντοχή ανεμπόδιστης θλίψης σταθεροποιημένων άμμων ύστερα από κυκλική φόρτιση.

Δείγματα που παρουσίασαν λιγότερο από περίπου 2% παραμόρφωση είχαν πολύ μικρή υποβάθμιση της αντοχής. Δείγματα που παρουσίασαν περισσότερο από 2% παραμόρφωση είχαν παραμένουσες αντοχές οι οποίες ήταν ανάμεσα στο μισό και στα δύο τρίτα της βασικής αντοχής. Γενικά, δείγματα με μεγάλες παραμορφώσεις εμφάνισαν τη μεγαλύτερη υποβάθμιση αντοχής. Επιπρόσθετα, οι Persoff et al. (1999) αναφέρουν ότι η αντοχή ανεμπόδιστης θλίψης των άμμων Monterey με κολλοειδές πυρίτιο, αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση του ποσοστού του κολλοειδούς πυριτίου. Η δοκιμή UU πραγματοποιήθηκε σε δείγματα με ενσωματωμένα υλικά 10% Ludox-SM. Προέκυψαν βασικές αστράγγιστες αντοχές κατά μέσο όρο ίσες με 7,4 psi. Ύστερα από κυκλική φόρτιση, η αντοχή κυμάνθηκε βάσει της παραμόρφωσης που δέχτηκαν τα δείγματα κατά την κυκλική φόρτιση. Δείγματα που παρουσίασαν λιγότερο από 2% παραμόρφωση δεν εμφάνισαν υποβάθμιση αντοχής. Δείγματα που παρουσίασαν περισσότερο από 2% παραμόρφωση εμφάνισαν παραμένουσα αντοχή μεταξύ του ενός τρίτου και των τριών τετάρτων της βασικής αντοχής.

Κόστος

Χωρίς να παραλειφθεί το σημαντικό ζήτημα του κόστους, αναφέρεται πως το κόστος των υλικών εξαρτάται από την συγκέντρωση του κολλοειδούς πυριτίου που έχει χρησιμοποιηθεί στο ρευστοκονίαμα. Ένα γαλόνι κολλοειδούς πυριτίου ζυγίζει περίπου 4,54 κιλά. Το διάλυμα Ludox-SM διατίθεται ως ένα 30% κ.β. διάλυμα και επομένως χρειάζεται να αραιώνεται με νερό ώστε να αποκτηθεί η επιθυμητή συγκέντρωση. Ο λόγος του Ludox-SM προς νερό για διαφορετικές συγκεντρώσεις φαίνεται στον Πιν.6 . Για ένα διάλυμα των 15%, 10 μέρη του Ludox-SM χρειάζεται να αραιωθούν με 12 μέρη νερού. Επομένως, από 10 γαλόνια Ludox-SM θα προκύψουν 22 γαλόνια διαλύματος συγκέντρωσης 15%.

Πίνακας 6: Κόστος του Ludox-SM ανάλογα τις συγκεντρώσεις.

Concentration, %	15%	10%	5%
Dilution, Ludox-SM/Water	10:12	10:24	10:60
Cost per cubic foot of stabilizer (\$)	14.94	9.66	4.75
Cost per cubic meter of soil treated, assuming $n=0.35$	185	120	59

Τα κόστη αυτά είναι συγκρίσιμα με τα κόστη άλλων μορφών χημικής ενσωμάτωσης στοιχείων. Εάν διαλύματα συγκέντρωσης 5% είναι ικανά να προσφέρουν ικανοποιητική σταθεροποίηση, η παθητική αποκατάσταση περιοχής θα προκύψει πιο φθηνή από την χημική ενσωμάτωση στοιχείων.

Συνοψίζοντας επομένως πάνω στις δοκιμασίες αντοχής καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως το κολλοειδές πυρίτιο παραμένει ένας εξαιρετικός υποψήφιος υλικό για χρήση του στην παθητική αποκατάσταση περιοχής έναντι της ρευστοποίησης. Το ιξώδες παραμένει αρκετά χαμηλό για το μεγαλύτερο μέρος της περιόδου επαγωγής. Επίσης είναι εφικτοί χρόνοι ζελατινοποίησης μεγάλης διάρκειας. Άμμοι σταθεροποιημένες με 10% Ludox-SM παρουσίασαν ανεκτές παραμορφώσεις κατά τη διάρκεια κυκλικής φόρτισης. Ακόμα κι όταν παρουσιαζόντουσαν παραμορφώσεις έως 5%, οι σταθεροποιημένες άμμοι διατήρησαν από το μισό έως τα δύο τρίτα των βασικών αντοχών τους. Πρόσθετες δοκιμές χρειάζεται να υλοποιηθούν ώστε να καθοριστεί εάν μικρότερες συγκεντρώσεις του Ludox-SM, για παράδειγμα 7,5 ή 5% θα μπορούσαν να παρέχουν ικανοποιητική σταθεροποίηση στις χαλαρές άμμους. Εάν μπορούν να χρησιμοποιηθούν μικρότερες συγκεντρώσεις, το κόστος υλικών θα μειωθεί σημαντικά και είναι ένας από τους βασικότερους παράγοντες που λαμβάνεται υπόψη. Τέλος, ένα ζήτημα που χρειάζεται να ληφθεί υπόψη είναι ο ελάχιστος χρόνος σκλήρυνσης που θα απαιτηθεί για τις άμμους που έχουν σταθεροποιηθεί με τη χρήση κολλοειδούς πυριτίου να φτάσουν μια επαρκή τιμή αντοχής. Σε χρόνους σκλήρυνσης δέκα φορές τον χρόνο ζελατινοποίησης, όλα τα δείγματα που δοκιμάστηκαν παρουσίασαν αποδεκτά επίπεδα παραμόρφωσης. Επομένως,

πρόσθετες δοκιμασίες χρειάζεται να υλοποιηθούν προκειμένου να προσδιορισθεί αυτό το ζήτημα.

7.2.2 Μπεντονίτης

Ο δεύτερος υποψήφιος σταθεροποιητής αναφέρθηκε και πιο πάνω είναι τα μείγματα νανοσωματιδίων αργίλου. Η χρήση μπεντονίτη, δηλαδή αργιλικών σωματιδίων υψηλής πλαστικότητας, σε μικρά ποσοστά κατά βάρος (3-5%) μαζί με νερό δημιουργεί ένα θιξοτροπικό μείγμα. Το μίγμα αυτό μπορεί να διεισδύσει ως ρευστό πόρων μόνο εάν το ιξώδες του είναι αρκετά μικρό, όπως για παράδειγμα ύστερα από την τροποποίησή της με πυροφωσφορικό νάτριο. Αυτή η χημική τροποποίηση δεν παραμένει μόνιμα και επομένως το εμπλουτισμένο pore fluid αποκτά ξανά την θιξοτροπική φύση του με τον χρόνο. Κυκλικές δοκιμές έδειξαν ότι για την ίδια σχετική πυκνότητα και τον ίδιο ρυθμό κυκλικής καταπόνησης, η άμμος με μπεντονίτη παρουσιάζει αυξημένη αντίσταση ρευστοποίησης, η οποία αυξάνεται ως συνάρτηση του ποσοστού κατά βάρος του μπεντονίτη, όπως επίσης και με το χρόνο λόγω της θιξοτροπικής φύσης του μίγματος. Ρεολογικές δοκιμές έδειξαν ότι το θιξοτροπικό pore fluid παρουσιάζει ελαστική απόκριση (elastic response) με μη μηδενικό μέτρο διάτμησης (Haldavnekar et al., 2004) Επομένως, με την ύπαρξη του μίγματος στους πόρους παρεμποδίζεται η ολίσθηση των κόκκων, οδηγώντας μακροσκοπικά στην δημιουργία υπερβολικών πιέσεων στους πόρους μόνο σε περίπτωση πολύ μεγάλων κυκλικών διατμητικών παραμορφώσεων. Δοκιμές εστιάζονται στην κυκλική απόκριση αποκλειστικά σε δείγματα σταθεροποιημένα με μικρά ποσοστά μπεντονίτη.

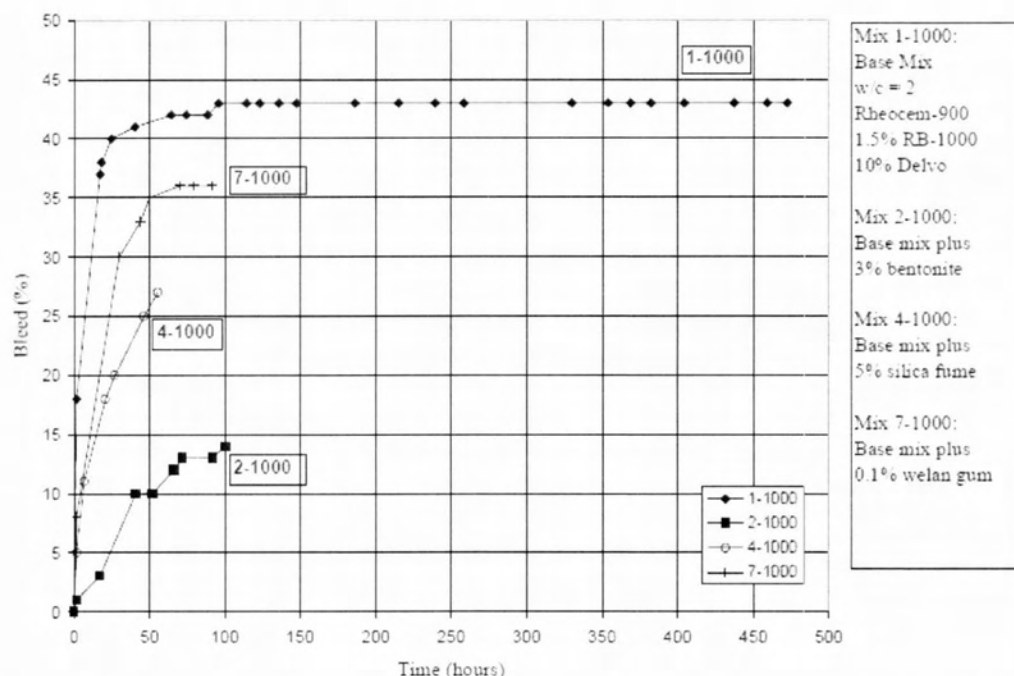
Στις εργαστηριακές δοκιμές των microfine τσιμεντοκονιαμάτων ο μπεντονίτης χρησιμοποιήθηκε ως πρόσμειξη για την επιβεβαίωση ή μη της βελτίωσης των ιδιοτήτων του αρχικού μίγματος. Ο ρόλος του ήταν να λειτουργήσει ως set-retarding admixture, όπου αποτελούσε σύστημα δύο συνιστωσών. Λειτουργούσε ως σταθεροποιητής αλλά και ως ενεργοποιητής (activator). Κάποιες άλλες προσμίξεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η πυριτική παιπάλη (silica fume) και το welan gum. Για τις δοκιμές αυτές χρησιμοποιήθηκαν τρεις τύποι τσιμεντών, όπως και τρεις τύποι πρόσθετων διασποράς (dispersants) και διαμορφώθηκαν συνολικά 46 δείγματα με διάφορους συνδυασμούς αυτών των συστατικών. Όλα τα μίγματα

σχεδιάστηκαν με αναλογία νερού προς τσιμέντο ίση με δύο. Η αναλογία αυτή επιλέχθηκε ώστε να προκύψει ένας συνδυασμός χαμηλού ιξώδους και υψηλής σταθερότητας. Στόχος ήταν η ανάπτυξη ενός σταθερού ρευστοκονιάματος με φαινόμενο ιξώδες λιγότερο του 10 cP και a set time 50 ημερών. Το βασικό μίγμα αποτελείται από νερό, dispersant, τσιμέντο και ένα set-retarding admixture.

Κατά την προετοιμασία των διάφορων δειγμάτων, δημιουργήθηκε ένας πολτός μπεντονίτη με ένα μέρος του μίγματος να είναι νερό, χρησιμοποιήθηκε το Silverson L4RT, ένα high-speed shear mixer και τέλος ενυδατώθηκε για μια περίοδο τουλάχιστον 24 ωρών πριν την ανάμειξη του τσιμεντοκονιάματος. Για την μέτρηση της διαρροής τοποθετήθηκε ένα χιλιοστόλιτρο (milliliter) δείγμα ρευστοκονιάματος σε ένα διαβαθμισμένο δοχείο και μετρήθηκε το ελεύθερο νερό το οποίο συγκεντρώθηκε στην κορυφή της στήλης του ρευστοκονιάματος. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε ένα API φίλτρο τάσης (filter press) για την μέτρηση του συντελεστή πίεσης της διήθησης (pressure filtration coefficient). Όσον αφορά τις ρεολογικές ιδιότητες, χρειάστηκε να υπολογισθούν και το ιξώδες αλλά και η συνοχή προκειμένου να δοθεί μια πλήρης εικόνα της ρεολογικής συμπεριφοράς των τσιμεντοκονιαμάτων. Τέλος, ο χρόνος πήξης, υπολογίσθηκε χρησιμοποιώντας το πενετρόμετρο τσέπης Soiltest (Soiltest pocket penetrometer).

Το γενικό συμπέρασμα από τα αποτελέσματα των δοκιμών είναι πως όταν τα πρόσμικτα χρησιμοποιήθηκαν ξεχωριστά, ο μπεντονίτης ήταν εξαιρετικός στην μείωση της διαρροής, όμως δεν βελτίωσε ιδιαίτερα τον συντελεστή διήθησης υπό πίεση και προκάλεσε δραματική αύξηση στο φαινόμενο ιξώδες. Η πιο ικανοποιητική συμπεριφορά συνολικά ήταν αυτή που προέκυψε λόγω του συνδυασμού μπεντονίτη και γόμα welan. Τα αποτελέσματα από τις δοκιμές για την σταθερότητα των μιγμάτων έδειξαν ότι στην περίπτωση χρήσης πρόσμικτων και συγκεκριμένα έναν σταθεροποιητή, αυτά που περιείχαν μπεντονίτη είχαν την πιο ικανοποιητική συμπεριφορά στη μείωση της διαρροής. Το μίγμα Mix2-1000 είχε 3% μπεντονίτη, η διαρροή μειώθηκε σε λιγότερο από 3% για περίπου μια μέρα και ύστερα αυξήθηκε στο περίπου 14% για περίπου μετά από 4 μέρες. Όταν χρησιμοποιήθηκαν συνδυασμοί προσμίκτων, αυτά που περιείχαν μπεντονίτη έδειξαν μεγαλύτερη επιτυχία στη μείωση της διαρροής. Όσο το ποσοστό του μπεντονίτη μειωνόταν, η ποσότητα της διαρροής αυξανόταν ελαφρώς. Το μίγμα Mix 10-1000 περιέχει 3% μπεντονίτη ενώ το μίγμα Mix 15-1000 περιέχει 1,5% μπεντονίτη. Η μέγιστη διαρροή για το μίγμα Mix10-1000 ήταν 12%, ενώ η

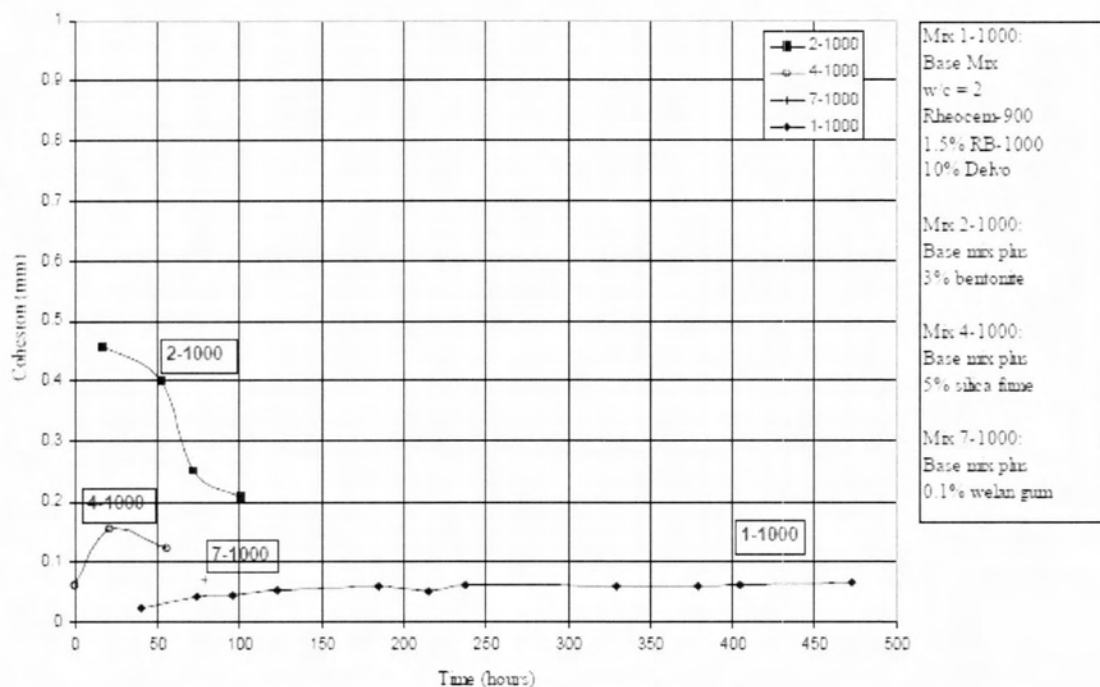
μέγιστη διαρροή για το μίγμα Mix 15-1000 ήταν 13%. Τα αποτελέσματα φαίνονται και στο γράφημα που απεικονίζεται στην Εικ. 7.19 που ακολουθεί.



Εικ. 7.19 Η διαρροή συναρτήσει του χρόνου, μίγματα με ένα σταθεροποιητή το καθένα.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα περί της διήθησης υπό πίεση ο μπεντονίτης μόνος του μείωσε τον συντελεστή ελαφρώς. Οι πιο σημαντικές μειώσεις στους συντελεστές διήθησης υπό πίεση επιτεύχθηκαν στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε ένας συνδυασμός από πρόσμικτα. Ωστόσο, με την πάροδο του χρόνου οι συντελεστές διήθησης υπό πίεση αυξάνονταν μέχρι περίπου την τιμή του βασικού μείγματος.

Τέλος, αναφερόμενοι στα αποτελέσματα των ρεολογικών δοκιμών, αυτά έδειξαν ότι ο μπεντονίτης αύξησε το ιξώδες από 29 σε 39 sec. Ενώ ο συνδυασμός μπεντονίτη και πυριτικής παιπάλης (Mix 3-1000) προκάλεσε διπλασιασμό του ιξώδους, από 29 σε 57 sec. Από την άλλη, ο συνδυασμός μπεντονίτη με γόμα welan (Mix 10-1000) προκάλεσε αύξηση του ιξώδους από 29 σε 39 sec. Αντίστοιχη τάση παρατηρήθηκε και στην περίπτωση την συνοχής. Η συνοχή που παρουσιάζει το βασικό μίγμα είναι πολύ μικρή. Τα μίγματα που περιείχαν μπεντονίτη είχαν την μεγαλύτερη αύξηση συνοχής. Plots της συνοχής συναρτήσει του χρόνου παρουσιάζονται στη Εικ. 7.20.



Εικ. 7.20 Συνοχή συναρτήσει του χρόνου, μίγματα με έναν σταθεροποιητή το καθένα.

Όσον αφορά δοκιμές σε επίπεδο πεδίου τα αποτελέσματα κι εδώ παρουσιάζονται ικανοποιητικά. Συγκεκριμένα, οι Noll et al. (1993) παρουσιάζουν τα αποτελέσματα από την έγχυση σε επίπεδο πεδίου χρησιμοποιώντας ρευστοκονίαμα (grout) κολλοειδούς πυριτίου. Για τον σκοπό αυτών των δοκιμών, πραγματοποιήθηκε μια έρευνα του υπεδάφους ώστε να χαρακτηριστεί η περιοχή και περιελάμβανε γεωτρήσεις εδάφους, άντληση του υδροφόρου ορίζοντα και δοκιμές αποκατάστασης. Επιλέχθηκε τέλος χρόνος ζελατινοποίησης 40 ωρών. Τα αποτελέσματα που διεξήχθησαν ήταν αρκετά ικανοποιητικά όπως αναφέρεται.

Συμπερασματικά, ο αρχικός στόχος του προγράμματος δοκιμών τσιμέντου ήταν η ανάπτυξη ενός σταθερού ρευστοκονιάματος με φαινόμενο ιξώδες έως 10 cP και χρόνο πήξης των 50 ημερών. Μπορεί να ειπωθεί πως το βασικό μίγμα παρουσίασε ικανοποιητικά αποτελέσματα έναντι των απαιτήσεων του ιξώδους, όμως ήταν ασταθές. Από την άλλη, μίγματα με πρόσμικτα όπως ο μπεντονίτης, παρουσίασαν καλύτερα χαρακτηριστικά σταθερότητας όμως δεν επετεύχθησαν οι απαιτήσεις του ιξώδους.

7.3 ΣΥΝΟΨΗ

Συνοψίζοντας, ένα σοβαρό και δύσκολο προς αντιμετώπιση πρόβλημα που εμφανίζεται λόγω κάποιας σεισμικής καταπόνησης υπό συγκεκριμένες συνθήκες είναι η ρευστοποίηση του εδάφους. Η προδιάθεση για ρευστοποίηση μπορεί από τη μελέτη κάποιων χαρακτηριστικών στοιχείων του εδάφους να γίνει γνωστή και επομένως να γίνουν κάποιες κινήσεις αντιμετώπισης επικεντρωμένες στην περιοχή αυτή. Ένας τρόπος μείωσης του κινδύνου ρευστοποίησης είναι η συμπίκνωση του εδάφους. Πλέον με τη συμβολή της νανοτεχνολογίας, βρίσκεται σε πειραματικό ακόμα επίπεδο η ανάπτυξη ενός άλλου τρόπου αποκατάστασης της περιοχής ο οποίος ξεπερνά τις δυσκολίες που εμφανίζονται κατά τη συμπίκνωση. Το σενάριο αυτό περιλαμβάνει τη χρήση δύο νανοϋλικών τα οποία αποτελούν τα υποψήφια υλικά σταθεροποίησης και είναι το κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου και μείγματα σωματιδίων αργίλου. Η παθητική αποκατάσταση περιοχής, όπως αναφέρεται αυτή η μέθοδος, έχει επιδείξει πολύ σημαντικές βελτιώσεις όσον αφορά την αντοχή, το ιξώδες και τη συνοχή του εδάφους και υπόσχεται σημαντικά αποτελέσματα κατά την εφαρμογή της σε κάποιο πραγματικό προφίλ εδάφους αντιμετωπίζοντας αποτελεσματικά το φαινόμενο της ρευστοποίησης.

8°ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ ΠΙΘΑΝΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΚΑΙ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.

8.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι πιθανές επιδράσεις των νανοσωματιδίων στο περιβάλλον και τον άνθρωπο έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον των επιστημόνων και οργανισμών. Ενδιαφέρουσα είναι η βιβλιογραφική αναφορά που παρουσιάζουν οι (Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009) συζητούνται συγκεκριμένα ζητήματα σχετικά με τον χειρισμό αποβλήτων που περιέχουν νανοϋλικά. Οι στόχοι είναι να τονιστούν προβλήματα σχετικά με την ανεξέλεγκτη απελευθέρωση νανοσωματιδίων στο περιβάλλον μέσω της διάθεσης αποβλήτων, όπως και να εισαχθούν τα θέματα των νανοαποβλήτων και της νανοτοξικολογίας στη κοινότητα διαχείρισης αποβλήτων.

Αρκετά νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία περιέχουν βαρέα μέταλλα και επομένως η τοξικότητα και βιοσυσσωρευση των βαρέων μετάλλων που περιλαμβάνονται στα νανοσωματίδια μπορούν να αποτελέσουν σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα. Παρόλο που η βιοσυσσωρευση των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στα νανοσωματίδια μπορεί να είναι χαμηλότερη από αυτών που παρουσιάζονται σε διαλυτή μορφή, η τοξικότητά τους λόγω της ενδογενούς τους φύσης (intrinsic) (μέγεθος, σχήμα ή πυκνότητα) μπορεί να είναι σημαντική. Η προσέγγιση για τον χειρισμό των νανοαποβλήτων απαιτεί κατανόηση όλων των ιδιοτήτων τους, όχι μόνο των χημικών, αλλά και των φυσικών και βιολογικών. Για να επέλθει πρόοδος στον χειρισμό των νανοαποβλήτων απαιτείται επίσης μελέτη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τα νέα υλικά. Είναι απαραίτητο να υπάρχει τουλάχιστον βασική ενημέρωση από τις εταιρίες για το επίπεδο και τη φύση των νανοϋλικών που παράγονται ως βάση για τον υπολογισμό του επιπέδου των νανοαποβλήτων που θα προκύψουν στο μέλλον. Δίχως την γνώση του πως οι εταιρίες σκοπεύουν να χρησιμοποιήσουν ή να αποθηκεύσουν ανακυκλωμένα ή μη νανοϋλικά, η ανάπτυξη κανονισμών είναι δύσκολη (Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009).

Όπως λοιπόν αναφέρθηκε, μια ανεπιθύμητη ενέργεια της ευρείας χρήσης της νανοτεχνολογίας είναι η αποδέσμευση νανοϋλικών στο περιβάλλον. Από τη

στιγμή που η νανοτεχνολογία χρησιμοποιείται πλέον από τη βιομηχανία, γίνεται υπεύθυνη για την παραγωγή αποβλήτων που περιλαμβάνουν υπολείμματα νανοϋλικών. Επομένως, οι ποσότητες των νανοαποβλήτων θα αυξάνεται, όσο αυξάνεται και η χρήση τους. Λόγω της γρήγορης διάδοσης των νανοπροϊόντων στην αγορά, προκύπτει μια άμεση ανάγκη για νέα προγράμματα έρευνας για την ευρύτερη περιοχή της νανοτοξικολογίας. Πρόσφατα, ο Οργανισμός για την Οικονομική Συνεργασία και Ανάπτυξη (Organisation for Economic Co-operation and Development- OECD) δρομολόγησε μια πρωτοβουλία για την παρακολούθηση της ανθρώπινης υγείας και της ασφάλειας του περιβάλλοντος πάνω στα νανοϋλικά που ήδη χρησιμοποιούνται. Οι ειδικοί προτείνουν επιπλέον, πως το πρόγραμμα χρειάζεται να περιλαμβάνει νανοϋλικά που φαίνεται πως θα αναπτυχθούν στα επόμενα χρόνια (Trager, 2008 στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009).

8.2 ΓΙΑΤΙ Η ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ ΕΙΝΑΙ ΠΕΡΙΠΛΟΚΗ

Παρόλο που πρόσφατα αποκτήθηκε κάποια γνώση πάνω στις επιπτώσεις των νανοσωματιδίων στην ανθρώπινη τοξικολογία και σε μικρότερο βαθμό στην οικοτοξικολογία, πολύ λίγα είναι γνωστά για τους μηχανισμούς βιολογικής πρόσληψης και τους τρόπους που δρα η τοξικότητα όπως και την χημική συμπεριφορά τους στο περιβάλλον. Μέχρι στιγμής, δεν υπάρχουν πληροφορίες για τις συνήθεις συγκεντρώσεις και τις φυσικο-χημικές μορφές των νανοσωματιδίων στο περιβάλλον λόγω των περιορισμών των αναλυτικών μεθοδολογιών. Κάποιες εργαστηριακές έρευνες αντιμετωπίζουν αυτή την έλλειψη. Ωστόσο, οι πληροφορίες αυτές απαιτούνται επείγοντως και από τη στιγμή που θα αναπτυχθούν ακριβείς και αξιόπιστες μεθοδολογίες για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων και τους σχηματισμούς κάτω από πραγματικές συνθήκες, θα προκύψει μεγάλο πλεονέκτημα σε γνώση (Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009).

Ένα άλλο ζήτημα σημαντικό στις περιβαλλοντικές έρευνες είναι ότι τα νανοσωματίδια δεν είναι μια κατηγορία δυνητικών ρύπων (Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009). Όπως ακριβώς υπάρχουν πολλά ίχνη μετάλλων και πολλά ίχνη οργανικών ρύπων, τόσο τα νανοσωματίδια περιέχουν μεγάλη ποικιλία από διαφορετικά υλικά με διαφορετικές φυσικές, χημικές και τοξικολογικές

ιδιότητες. Τα νανοσωματίδια πρέπει λοιπόν να μελετηθούν ως ξεχωριστές κατηγορίες μεταξύ τους και να μη θεωρηθούν ως μια ομοιογενής περίπτωση. Τα νανοσωματίδια συνήθως ορίζονται από το βασικό τους συστατικό. Τα οργανικά νανοσωματίδια περιλαμβάνουν τα φουλλλερένια και τους νανοσωλήνες άνθρακα, ενώ τα ανόργανα διακρίνονται στα μεταλλικά οξείδια, μέταλλα και κβαντικές τελείες. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται και άλλες ταξινομήσεις για να αναφερθούν κάποιες ειδικές ομάδες νανοϋλικών, όπως για παράδειγμα οι νανοκρύσταλλοι αλλά και διάφορες μορφολογίες όπως σφαίρες, πυραμίδες και κύβοι. Εάν ληφθούν υπόψη, οι διαφορετικές χημείες της επιφάνειας, τα μεγέθη και άλλες ιδιότητες τότε είναι εύκολο να προκύψει το εύρος των πιθανών νανοϋλικών.

8.3 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ

Μιλώντας περί τοξικότητας των νανοσωματιδίων έναντι οργανισμών, ενώ για κάποια από αυτά είναι γνωστή η τοξικότητά τους (Mraz, 2005; Oberdörster et al., 2005 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009) είναι ελάχιστες οι γνώσεις πάνω στους συγκεκριμένους μηχανισμούς. Η επιστημονική βιβλιογραφία περί τοξικολογίας αποτελείται από περίπου 800 δημοσιεύσεις. Μέχρι στιγμής, διάφορες πρόσφατες δημοσιεύσεις επισημαίνουν την κατακράτηση και συσσώρευση των νανοσωματιδίων σε προκαρυωτικά και ευκαρυωτικά κύτταρα (Liu, 2006; Marshall et al., 2007; Kostarelos et al., 2007; Porter et al., 2007; Verma et al., 2008 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009) και την τοξικότητα διάφορων τύπων νανοσωματιδίων (Kirchner et al., 2005; Buzea et al., 2007; Oberdörster et al., 2007; Unfried et al., 2007 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Τα κύτταρα (cells) των φυτών, των φυκιών και των μυκήτων που διαθέτουν κυτταρικά τοιχώματα τα οποία αποτελούν μια πρωταρχική θέση για αλληλεπίδραση αλλά και ένα εμπόδιο για την είσοδο των νανοσωματιδίων. Οι μηχανισμοί που επιτρέπουν τα νανοσωματίδια να διαπεράσουν τα κυτταρικά τοιχώματα και τις μεμβράνες είναι μέχρι στιγμής ελάχιστα κατανοητοί (Navarro et al., 2008 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Για παράδειγμα, οι Lin και Xing (2007) και Doshi et al. (2008) στο (Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009), έδειξαν πρόσφατα ότι εξωγενή νανοσωματίδια, τα οποία περιείχαν ψευδάργυρο και αλουμίνιο, παρουσίασαν τοξικές επιδράσεις στην βλαστική ικανότητα και

στην ανάπτυξη των ριζών έξι ειδών σχετικών γεωργικών φυτών. Η βιομάζα μειώθηκε σημαντικά, οι άκρες των ριζών συρρικνώθηκαν, η επιδερμική ρίζα και φλοιώδη κύτταρα είχαν υψηλή παρουσία κενών χώρων είτε κατέρρευσαν, σαν αποτέλεσμα της προσκόλλησης νανοσωματιδίων ZnO πάνω στην επιφάνεια της ρίζας. Οι Baun et al. (2008) του άρθρου μου 35, διαπιστώνουν την τοξικότητα των φουλλερενίων, των νανοσωλήνων άνθρακα, του διοξειδίου του τιτανίου σε ένα υδρόβιο ασπόνδυλο, την *Daphnia magna*.

Το πρώτο φόρουμ αφιερωμένο στην τοξικότητα και στις εκτιμήσεις των κινδύνων που συνδέονται με τη χρήση νανοσωματιδίων έλαβε χώρα στην Στοκχόλμη το 2007. Πλέον, πολλές ακαδημαϊκές ομάδες έχουν συμμετάσχει στην έρευνα σε σχέση με την αλληλεπίδραση των νανοσωματιδίων, όπως των νανοσωλήνων άνθρακα, με κύτταρα (Kostarelos et al., 2007; Porter et al., 2007 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Παρ' όλα αυτά, λίγη προσοχή έχει δοθεί μέχρι στιγμής στην τοξικότητα των νανοσωματιδίων που είναι παρασκευασμένα από βαρέα μέταλλα και τα οξείδιά τους.

Όποια κατανόηση της τοξικότητας των παρασκευασμένων νανοσωματιδίων, χρειάζεται να ελεγχθεί και πέρα από τα αποτελέσματα στα κύτταρα να εξετασθούν οι συστηματικές επιδράσεις σε ανώτερους οργανισμούς. Τα νανοσωματίδια κατά κύριο λόγο εισχωρούν στο ανθρώπινο σώμα μέσω της εισπνοής και της επαφής με το δέρμα και δευτερευόντως με ένεση ή κατάποση. Ο δεύτερος τρόπος αφορά την περίπτωση που τα νανοσωματίδια υπάρχουν σε φαγητά ή φάρμακα (McAuliffe and Perry, 2007 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Είναι γνωστό πως το μέγεθος των σωματιδίων των αερολυμάτων επηρεάζουν την περιοχή εναπόθεσης στους πνεύμονες και τη δυνατότητα μετακίνησης στα όργανα, για παράδειγμα το εισπνεύσιμο κλάσμα που μπορεί να εισχωρήσει στο αναπνευστικό σύστημα, το θωρακικό κλάσμα το οποίο είναι δυνατό να διαπεράσει στους αεραγωγούς κάτω από τον λάρυγγα και τέλος το αναπνεύσιμο ποσοστό (σωματίδια μικρότερα των 4 μm) που διαπερνά τους αεραγωγούς του κροσσώτου στην περιοχή ανταλλαγή των αερίων του πνεύμονα (Maynard and Aitken, 2007 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Μια από τις βλαβερές επιπτώσεις των νανοσωματιδίων στους ανθρώπους παρουσιάστηκε από βρετανούς επιστήμονες το 1997 (Dunford et al., 1997; McHugh and Knowland, 1997 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Έδειξαν πως τα νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου και οξειδίου του ψευδαργύρου που χρησιμοποιούνται στα αντηλιακά συμβάλλουν στον

σχηματισμό ελεύθερων ριζών στα δερματικά κύτταρα και με τον τρόπο αυτό καταστρέφουν το DNA. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μεταλλάξεις και ύστερα σε τροποποιήσεις της δομής και της λειτουργίας των πρωτεϊνών. Αυτό μπορεί επίσης να ευνοήσει ογκογένεση και ανάπτυξη καρκίνου. Ο Grassian et al. (Grassian et al., 2007 στο Pacheco-Torgal, Jalali, 2011) μετά από μελέτη που αφορά την εισπνοή σωματιδίων TiO_2 μεγέθους 2-5 nm, διαπίστωσαν φλεγμονή στον πνεύμονα για συγκέντρωση 8.8 mg/m^3 .

Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος Ηνωμένων Πολιτειών δημοσίευσε αποτελέσματα που αφορούν το διοξείδιο του τιτανίου και τα οποία αναφέρουν πως τα νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου που υπάρχουν και στα αντηλιακά μπορούν να προκαλέσουν βλάβη στον εγκέφαλο ποντικών (Long et al., 2006 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου διεγείρουν δραστικά μόρια οξυγόνου στα μικρογλοιακά κύτταρα του εγκεφάλου όπως και βλάβες στους νευρώνες στο εργαστήριο (in vitro) (Long et al., 2007 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Η ομάδα του καθηγητή Shunho Jin από το Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνιας, San Diego, USA, απέδειξαν πως η παρουσία μαγνητικών νανοσωματιδίων, όσο αυτά είναι μικρότερα των 10 nm, τα νευρικά κύτταρα παύουν να ανταποκρίνονται σε χημικά μηνύματα και αντί να μεταγάγουν σήματα, εισέρχονται σε μια λανθάνουσα κατάσταση (Johnson, 2007 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Υπάρχουν ακόμα δεδομένα πως τα φουλλερένια μπορούν να καταστρέψουν τα κύτταρα του συκωτιού, του δέρματος και του εγκεφάλου τα οποία καλλιεργήθηκαν στο εργαστήριο (Mraz, 2005; Lewinski et al., 2008 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Βιοδιασπώμενα νανοσωματίδια σε κυτταρικό περιβάλλον μπορούν να συσσωρευτούν μέσα στα κύτταρα και να οδηγήσουν σε ενδοκυτταρικές μεταβολές όπως καταστροφή της ακεραιότητας οργανιδίου (destruction of organelle integrity) και αλλοιώσεις γονιδίων. Πρόσφατα αξιολογήθηκαν δεδομένα κυτταροτοξικότητας σε νανοσωματίδια άνθρακα, μετάλλου και ημιαγωγών (Lewinski et al., 2008 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Διάφορες έρευνες έδειξαν πως υψηλές δόσεις διαφορετικών νανοσωματιδίων, προκαλούν κυτταροτοξικές επιπτώσεις εξαρτώμενες από τη δόση και τον χρόνο.

8.3.1 Αιτίες τοξικότητας

Σημαντική είναι η γνώση των βασικών αιτιών της τοξικότητας των νανοσωματιδίων (Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009). Ένα σημαντικό ζήτημα που αφορά την νανοτοξικολογία είναι η εκτίμηση της βιοσυμβατότητας των νανοσωματιδίων. Οι Kirchner et al. (2005) στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009, διακρίνουν τρεις κύριους λόγους για την τοξικότητα των νανοσωματιδίων ύστερα από επαφή με ζωντανά κύτταρα:

1. Λόγω της χημικής τοξικότητας των υλικών από τα οποία είναι παρασκευασμένα. Για παράδειγμα, Cd^{2+} απελευθερώνεται από νανοσωματίδια σεληνιούχου καδμίου. Η μερική αποδέσμευση ιόντων από νανοσωματίδια είναι πολύ πιθανή λόγω του μεγάλου λόγου επιφάνεια προς όγκο των νανοσωματιδίων.
2. Λόγω του μικρού τους μεγέθους. Τα νανοσωματίδια μπορούν να κολλήσουν στις κυτταρικές μεμβράνες και να εισχωρήσουν στα κύτταρα. Η προσκόλληση των νανοσωματιδίων στις μεμβράνες και η αποθήκευσή τους μέσα στα κύτταρα μπορεί να βλάψει τις κυτταρικές λειτουργίες ακόμα και στην περίπτωση χημικών αδρανών νανοσωματιδίων, τα οποία δεν αντιδρούν με άλλα συστατικά της μήτρας.
3. Λόγω του σχήματός τους. Για παράδειγμα οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν εύκολα να τρυπήσουν την κυτταρική μεμβράνη.

Επομένως συνεπάγεται πως το μέγεθος των σωματιδίων συνδέεται με την τοξικότητα αυτών (Nowack and Bucheli, 2007 στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009). Ένα τυπικό παράδειγμα της τοξικότητας σε σχέση με το σχήμα, πέρα από τη χημική σύνθεσή του, είναι η τοξικότητα της ασβέστου (Maynard et al., 2006; Poland et al., 2008 στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009). Στο παρελθόν, μια ανεπιθύμητη ενέργεια της μακροχρόνιας χρήσης της ασβέστου αποτελούσε η εκπομπή ινών ασβέστου στο περιβάλλον, οι οποίες βάσει της πρόσφατης ταξινόμησης θεωρούνται νανοσωματίδια. Είχε αποδειχθεί πως προκαλούσαν κυτογενοτοξικότητα και για αυτό θεωρούνται ως καρκινογόνα. (Takeuchi et al., 1999 στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009). Πλέον είναι

γνωστό πως οι λόγοι της υψηλής τοξικότητάς τους αφορούσαν το μέγεθος των νανοσωματιδίων λόγω του ότι μπορούσαν να τρυπήσουν τα κύτταρα. Ομοίως η τοξικότητα των νανοσωλήνων άνθρακα εξαρτάται από τη γεωμετρική τους δομή (Jia et al., 2005 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Οι νανοσωλήνες άνθρακα έδειξε να προκαλούν νέκρωση, εκφυλισμό κυττάρων και απόπτωση σε κυτταρικές σειρές μακροφάγων (Jia et al., 2005 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Πρόσφατες μελέτες τονίζουν την ομοιότητα της τοξικότητας των νανοσωλήνων άνθρακα με αυτή της ασβέστου και για τον λόγο αυτό προτείνουν μεγάλη προσοχή πριν την εισαγωγή νανοπροϊόντων στην αγορά (Poland et al., 2008 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009).

Ακόμα μεγαλύτερη προσοχή χρειάζεται να δοθεί στην περίπτωση νανοσωματιδίων που περιέχουν βαρέα μέταλλα, εφόσον στην περίπτωση αυτή μπορεί κάποιος να προβλέψει μία μεγεθυμένη τοξική αλληλεπίδραση με τα κύτταρα λόγω του μεγέθους και του σχήματος και λόγω επίσης της χημικής σύνθεσης (Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Οι επιφανειακές τροποποιήσεις των νανοσωματιδίων μπορούν επίσης να επηρεάσουν την πρόσληψη και την τοξικότητά τους (Kostarelos et al., 2007; Verma et al., 2008 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Μέχρι στιγμής υπήρξαν ελάχιστες προσπάθειες για την ποσοτική αποτίμηση των διαφορών όσον αφορά την απορρόφηση και την τοξικότητα των χημικώς τροποποιημένων νανοσωματιδίων. Μεταβολές στην επιφάνεια μπορούν επίσης να επηρεάσουν την συγκέντρωσή τους και τη συσσωμάτωσή τους το οποίο κατά συνέπεια θα επηρεάσει την τοξικότητά τους και την συμπεριφορά τους απέναντι στο περιβάλλον (Buzea et al., 2007; Kostarelos et al., 2007 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Ανάλογα με τον τύπο τους, τα νανοσωματίδια μπορούν να απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα με τη μορφή αερολυμάτων, είτε στο έδαφος ή την επιφάνεια του νερού.

Για παράδειγμα, νανοσωματίδια που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα μπορεί να εναποτεθούν στο έδαφος. Τα νανοσωματίδια που είναι αποδεσμευμένα στο περιβάλλον μπορεί να είναι γυμνά (bare), functionalised, συσσωματώματα είτε ενσωματωμένα σε κάποια μήτρα. Τα νανοσωματίδια σκοπίμως ή τυχαία, διασκορπισμένα στο περιβάλλον θα φθάσουν στο νερό, στο έδαφος ή θα μείνουν στον αέρα. Στο σημείο αυτό, είτε θα παραμείνουν εκεί για αρκετό διάστημα, είτε

θα ληφθούν από βιολογικούς οργανισμούς. Μπορεί να λειτουργήσουν ως οικοτοξικολογικός κίνδυνος, να υποβληθούν σε βιοαποδόμηση ή βιοσυσσώρευση στην τροφική αλυσίδα (SCENIHR, 2006 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009).

Λόγω της υποβάθμισης εξαιτίας της παρουσίας των νανοσωματιδίων στο περιβάλλον, μπορεί να αποδεσμευτούν βαρέα μέταλλα (Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Για παράδειγμα, έχει αποδειχθεί πως νανοδιάσπαρτα στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου μπορούν να μεταφερθούν στους ζωικούς ιστούς (Ek et al., 2004 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Νανοϋλικά με πολύ χαμηλή διαλυτότητα ή αποικοδόμηση μπορούν να συσσωρευτούν στα βιολογικά συστήματα (SCENIHR, 2006 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Από την άλλη, προϊόντα αποικοδόμησης αποδεσμευμένα από βιοδιασπώμενα μόρια μπορούν να ασκήσουν βραχυπρόθεσμα βιολογικές επιπτώσεις (SCENIHR, 2006 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Η βιοδιαθεσιμότητα και τοξικότητα δεν έχουν ακόμα περιγραφεί για πολλές ομάδες νανοσωματιδίων και οργανισμών (Biswas and Wu, 2005 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Η κυτταροτοξικότητα ορισμένων τύπων νανοσωματιδίων μπορεί να μειωθεί με την εφαρμογή των οργανικών επικαλύψεων (SCENIHR, 2006 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Κάποιοι κοινοί μηχανισμοί τοξικότητας μπορεί να συνδέονται με διαφορετικά είδη νανοϋλικών. Για παράδειγμα, τοξικότητα λόγω της δημιουργίας δραστικών μορφών οξυγόνου συχνά αποδίδεται στα νανοϋλικά με συνέπειες στις μεμβράνες των κυττάρων, στο κυτόπλασμα, στον πυρήνα και στη λειτουργία των μιτοχονδρίων (Lewinski et al., 2008 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009).

Δυνητικοί κίνδυνοι για το περιβάλλον που σχετίζονται με τις ανερχόμενες νανοτεχνολογίες συνδέονται με πιθανή βιοσυσσώρευση νανοσωματιδίων στα φυσικά συστήματα μέσω των λυμάτων (Hannah and Thompson, 2008 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Οι Blaser et al. (2008) στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009) πραγματοποίησαν μια ανάλυση για την αξιολόγηση των εκπομπών και την κατάληξη του αποδεσμευμένου αργύρου. Εκτίμησαν επίσης την τοξικότητα του αργύρου και σχολίασαν τους σχετικούς κινδύνους. Επεσήμαναν ότι ο άργυρος που αποδεσμεύεται στα λύματα ενσωματώνεται στη λυματολάσπης (sewage sludge) και μπορεί να εξαπλωθεί περαιτέρω προς τα γεωργικά πεδία.

Γενικά, οι παράγοντες που χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη των περιβαλλοντικών κινδύνων περιλαμβάνουν περιβαλλοντική ανθεκτικότητα, την βιοσυσσώρευση και την τοξικότητα (RCEP, 2008 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Από αυτή την άποψη, οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι από τα λιγότερο βιοδιασπώμενα μηχανικά νανοϋλικά δεδομένου ότι είναι λιπόφιλα και αδιάλυτα στο νερό (Wu et al., 2004 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Οι ιδιότητες αυτές μπορεί να σχετίζονται με την τάση των νανοσωλήνων άνθρακα να βιοσυσσωρεύονται.

Δεδομένης της πολυπλοκότητας των νανοϋλικών, η συλλογή οριστικών δεδομένων για τους σχετικούς κινδύνους θα μπορούσε να επιταχυνθεί μέσω διεπιστημονικών συνεργασιών (Hutchison, 2008; Handy et al., 2008b στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Η εξέταση της περιβαλλοντικής έκθεσης πρέπει να λάβει τα ακόλουθα ζητήματα υπόψη: ταυτοποίηση και την ποσοτικοποίηση των πηγών, προσδιορισμός των περιβαλλοντικών προτύπων αποδέσμευσης, καθιέρωση των συγκεντρώσεων στο περιβάλλον και εξέταση της δυνητικής βιοσυσσώρευσης (SCENIHR, 2006 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Η κατάληξη των επεξεργασμένων τεχνικών νανοϋλικών στο περιβάλλον θα μπορούσε να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας τις διαθέσιμες πληροφορίες για τα φυσικά νανοσωματίδια (Nowack and Bucheli, 2007; Hasselön et al., 2008 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009).

8.4 ΕΚΘΕΣΗ ΕΡΓΑΖΟΜΕΝΩΝ

Ενώ η έρευνα συνεχίζεται για την αντιμετώπιση των ζητημάτων της τοξικότητας των νανοϋλικών, μια σειρά από προσεγγίσεις αξιολόγησης της έκθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να βοηθήσει το καθορισμό της έκθεσης των εργαζομένων σε ατμοσφαιρικά νανοϋλικά (Department of health and human services, 2009). Αυτές οι αξιολογήσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν με τη βοήθεια παραδοσιακών βιομηχανικών μεθόδων υγιεινής δειγματοληψίας οι οποίες περιλαμβάνουν την τοποθέτηση δειγματοληπτών σε στατικές θέσεις (περιοχή δειγματοληψίας-area sampling), δείγματα που συλλέγονται στη ζώνη αναπνοής του εργάτη (προσωπική δειγματοληψία). Σε γενικές γραμμές, η προσωπική δειγματοληψία προτιμάται για την εξασφάλιση μιας ακριβούς αντιπροσώπευσης της έκθεσης του εργαζομένου, ενώ τα δείγματα περιοχής και οι μετρήσεις σε πραγματικό χρόνο (απευθείας

ανάγνωση) της έκθεσης μπορεί να είναι πιο χρήσιμη για την αξιολόγηση της ανάγκης για βελτίωση των μηχανικών ελέγχων και των εργασιακών πρακτικών. Η δημιουργία μιας ολοκληρωμένης τεκμηρίωσης, θα διευκολύνει τη σύγκριση των μετρήσεων της έκθεσης με τη χρήση των διάφορων μέσων και των διαφορετικών μετρήσεων και θα βοηθήσει στην εκ νέου ερμηνεία των ιστορικών δεδομένων όσο επιπλέον πληροφορίες αναπτύσσονται πάνω στην υγεία κατάλληλων μετρικών έκθεσης (on health-appropriate exposure metrics). Ανεξάρτητα από το μετρικό σύστημα και τη μέθοδο που έχει επιλεγεί για την παρακολούθηση της έκθεσης, είναι σημαντικό να λαμβάνονται μετρήσεις και πριν την παραγωγή ή την επεξεργασία ενός νανοϋλικού, προκειμένου να αποκτηθούν τα βασικά δεδομένα έκθεσης των νανοσωματιδίων. Οι μετρήσεις που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της παραγωγής ή επεξεργασίας μπορούν στη συνέχεια να αξιολογηθούν για να διαπιστωθεί εάν υπήρξε αύξηση στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων σε σχέση με τις μετρήσεις πριν τη διαδικασία παραγωγής και εάν η μεταβολή αυτή αντιπροσωπεύει την έκθεση των εργαζομένων στο νανοϋλικό (Department of health and human services, 2009).

Μέχρι να γίνουν διαθέσιμες περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τους πιθανούς κινδύνους για την υγεία και την έκταση της έκθεσης σε νανοϋλικά στους χώρους εργασίας, προσωρινά προστατευτικά μέτρα θα πρέπει να αναπτυχθούν και να εφαρμοστούν. Τα μέτρα αυτά πρέπει να επικεντρώνονται στην ανάπτυξη των μηχανικών ελέγχων και τις ασφαλείς πρακτικές εργασίας προσαρμοσμένες στις συγκεκριμένες διαδικασίες και τα υλικά, όπου οι εργαζόμενοι ενδέχεται να εκτεθούν. Πληροφορίες για τους κινδύνους που εγκυμονούν και είναι διαθέσιμες για τα κοινά υλικά που κατασκευάζονται στην νανοκλίμακα (π.χ., TiO_2 , βηρύλλιο), θα πρέπει να θεωρηθούν ως σημείο εκκίνησης για την ανάπτυξη κατάλληλων ελέγχων και εργασιακών πρακτικών. Οι ακόλουθες προτάσεις αναπτύχθηκαν με σκοπό να βοηθήσουν στην αξιολόγηση και στον έλεγχο της έκθεσης σε νανοϋλικά στο χώρο εργασίας (Schulte et al., 2008 στο Department of health and human services, 2009).

Λίγα δεδομένα μετρήσεων σε εργασιακό χώρο υπάρχουν σχετικά με την αερόφερτη έκθεση σε νανοϋλικά που παράγονται σκόπιμα και όχι τυχαία σε μια βιομηχανική διαδικασία. Σε γενικές γραμμές, είναι πιθανό ότι οι μέθοδοι παραγωγής νανοϋλικών σε αέρια φάση (μετά την αφαίρεση του νανοϋλικού από ένα κλειστό σύστημα παραγωγής), ή με τη χρήση ή την παραγωγή νανοϋλικών

υπό μορφή σκόνης ή πολτών / εναιωρήματα / διαλυμάτων (δηλαδή, σε υγρό περιβάλλον), αποτελούν τον μεγαλύτερο κίνδυνο για την απελευθέρωση νανοσωματιδίων. Επιπλέον, η συντήρηση των συστημάτων παραγωγής (συμπεριλαμβανομένου του καθαρισμού και της διάθεσης των υλικών από τα συστήματα συλλογής σκόνης) είναι πιθανό να οδηγήσει σε έκθεση νανοσωματιδίων αν διαταραχθούν νανοϋλικά που έχουν κατακαθίσει.

Το μέγεθος της έκθεσης σε νανοϋλικά, κατά την ενασχόληση με νανοσκόνες εξαρτάται από την πιθανότητα των σωματιδίων να απελευθερωθούν από τις σκόνες κατά το χειρισμό. Η NIOSH (1990, 2003) διεξάγει έρευνα για να προσδιορίσει ποσοτικά πόσα νανοϋλικά είναι διασκορπισμένα στο χώρο εργασίας. Μελέτες σχετικά με την έκθεση σε SWCNTs και MWCNTs έχουν δείξει ότι η πρώτη ύλη μπορεί να απελευθερώσει ορατά σωματίδια στον αέρα όταν χρησιμοποιούνται. Επίσης, ότι το μέγεθος των σωματιδίων των συσσωματωμάτων μπορεί να είναι λίγα χιλιοστά σε διάμετρο, και ότι το ποσοστό απελευθέρωσης των εισπνεόμενων σωματιδίων είναι σχετικά χαμηλό σε σύγκριση με άλλες νανοπούδρες.

Προς το παρόν δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία για να προβλεφθούν όλες τις περιπτώσεις και τα σενάρια εργασίας που είναι πιθανό να οδηγήσουν σε έκθεση νανοϋλικών. Ωστόσο, υπάρχουν ορισμένοι παράγοντες στο χώρο εργασίας που μπορούν να αυξήσουν τη πιθανότητα έκθεσης:

- Η ενασχόληση με νανοϋλικά σε υγρό περιβάλλον χωρίς επαρκή προστασία (π.χ. γάντια).

- Η εργασία με νανοϋλικά σε ρευστό κατά τη διαδικασία ανάμειξης.

- Η παραγωγή νανοϋλικών στην αέρια φάση σε μη κλειστά συστήματα.

- Ο χειρισμός (π.χ., ζύγιση, ανάμειξη, σπρέι • ING) κόνεων των νανοδομημένων υλικών.

- Η συντήρηση του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται για την παραγωγή νανοϋλικών.

- Ο καθαρισμός διαρροών ή υπολειμμάτων.

- Ο καθαρισμός των συστημάτων συλλογής σκόνης που χρησιμοποιείται για να συλλάβει τα νανοσωματίδια.

Η κατεργασία, η λείανση, η διάτρηση των νανοϋλικών, ή άλλων μηχανικών διαταραχών των νανοϋλικών μπορούν δυνητικά να οδηγήσουν στην αεριοποίηση των νανοσωματιδίων.

8.5 ΜΕΤΡΑ ΠΡΟΛΗΨΗΣ-ΠΡΟΦΥΛΑΞΗΣ

Λαμβάνοντας υπόψη την περιορισμένη πληροφόρηση σχετικά με τους κινδύνους υγείας που συνδέονται με την επαγγελματική έκθεση σε τεχνητά κατασκευασμένα νανοϋλικά, πρέπει να ληφθούν κατάλληλα μέτρα για να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος έκθεσης των εργαζομένων, μέσω της εφαρμογής ενός προγράμματος διαχείρισης κινδύνων (Schulte et al. 2008 στο Department of health and human services, 2009). Τα προγράμματα διαχείρισης των κινδύνων που προέρχονται από τα νανοϋλικά θα πρέπει να θεωρούνται αναπόσπαστο μέρος ενός συνολικού επαγγελματικού προγράμματος ασφάλειας και υγείας σε κάθε εταιρεία ή σε κάθε χώρο εργασίας που παράγονται ή χρησιμοποιούνται νανοϋλικά. Λειτουργίες και εργασιακά καθήκοντα που έχουν πιθανότητες να αεριοποιήσουν νανοϋλικά (π.χ., ο χειρισμός ξηρών κονιών, ψεκασμοί) απαιτούν περισσότερη προσοχή και αυστηρότερους ελέγχους σε σχέση με εκείνες όπου τα νανοϋλικά είναι ενσωματωμένα σε κάποια στερεή ή υγρή μήτρα.

Κατά τον έλεγχο της πιθανής έκθεσης σε ένα χώρο εργασίας, η NIOSH συνέστησε μια ιεραρχική προσέγγιση για τον περιορισμό της έκθεσης των εργαζομένων (NIOSH, 1990 στο Department of health and human services, 2009). Ακολουθεί και ο σχετικός πίνακας ο οποίος παρουσιάζει συνοπτικά την ιεράρχηση των ελέγχων που χρειάζεται να γίνονται όσον αφορά την έκθεση στα νανοϋλικά (Πιν. 7)

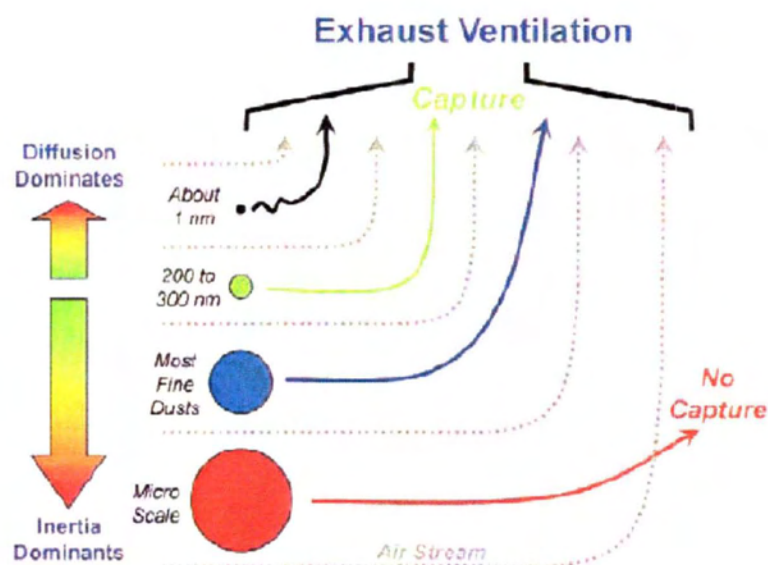
Πίνακας 7. Ιεράρχηση ελέγχων έκθεσης. (Plog et al., 2002; NIOSH 1990 στο Department of health and human services, 2009)

Control method	Process, equipment, or job task
1. Elimination	Change design to eliminate hazard
2. Substitution	Replace a high hazard for a low hazard
3. Engineering	Isolation/enclosure, ventilation (local, general)
4. Administrative	Procedures, policies, shift design
5. Personal protective equipment	Respirators, clothing, gloves, goggles, ear plugs

Η φιλοσοφία για την ιεράρχηση των ελέγχων είναι η εξάλειψη του κινδύνου, όταν αυτό είναι δυνατόν (δηλαδή, υποκατάσταση με λιγότερο επικίνδυνα υλικά) ή, εάν αυτό δεν είναι εφικτό, τον έλεγχο της επικινδυνότητας σε ή κοντά στην πηγή όσο είναι δυνατό.

Αν ο δυνητικός κίνδυνος δεν μπορεί να εξαλειφθεί ή να αντικατασταθεί με μια λιγότερο επικίνδυνη ή μη επικίνδυνη ουσία, τότε οι μηχανικοί έλεγχοι πρέπει να προσαρμοστούν στη διαδικασία της εργασίας. Ο τύπος του μηχανικού ελέγχου που χρησιμοποιείται πρέπει να λαμβάνει υπόψη τις πληροφορίες σχετικά με τις πιθανές επικίνδυνες ιδιότητες των υλικών των πρόδρομων ουσιών καθώς και εκείνες του προκύπτοντος νανοϋλικού. Τεχνικές μηχανικού ελέγχου, όπως περίφραξη της πηγής (δηλαδή, απομονώνοντας την πηγή της παραγωγής από τον εργαζόμενο) και τοπικά συστήματα εξαερισμού πρέπει να είναι αποτελεσματικά για τη σύλληψη αερομεταφερόμενων νανοϋλικών, σύμφωνα με όσα είναι γνωστά για την κίνηση του νανοϋλικού και τη συμπεριφορά του στον αέρα. Τα σωματίδια διαμέτρου 200-300 nm παρουσιάζουν ελάχιστη διάχυση και αδρανειακά χαρακτηριστικά και μεταφέρονται εύκολα από την κίνηση του αέρα και συλλαμβάνονται. Η κίνηση των σωματιδίων λόγω διάχυσης επικρατεί όλο και περισσότερο όσο η διάμετρος των σωματιδίων μειώνεται κάτω από 200 nm. Η αδρανειακή συμπεριφορά των μεγαλύτερων σωματιδίων, ιδιαίτερα αυτών που εκτινάσσονται από ενεργητικές μεθόδους όπως η λείανση, αυξάνει σημαντικά με

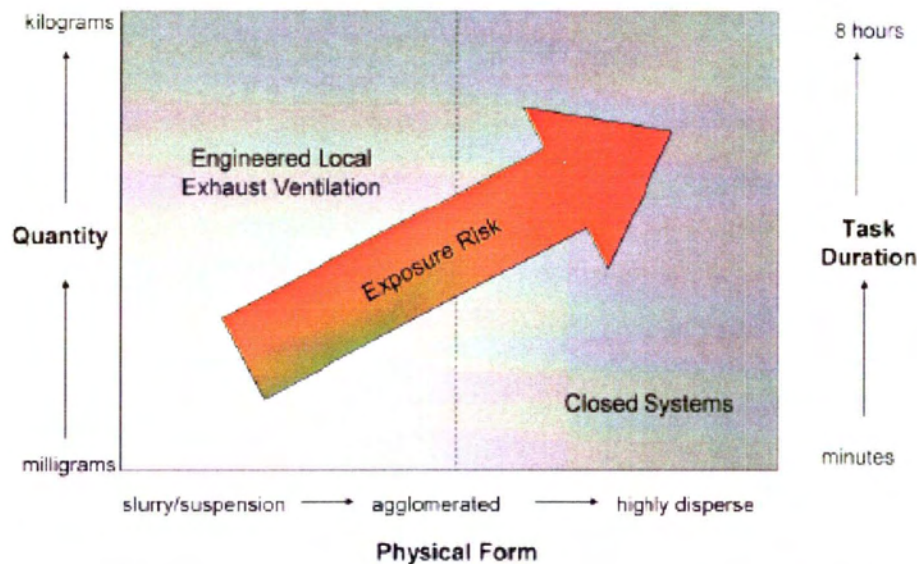
την διάμετρο των σωματιδίων, επιτρέποντας τους να διασχίσουν τις γραμμές ροής της κίνησης του αέρα και να αποφύγουν τη σύλληψη. Η διαδικασία φαίνεται σχηματικά στην Εικ 8.1.



Εικ. 8.1 Ο έλεγχος έκθεσης των σωματιδίων.(Schulte et al. 2008a στο Department of health and human services, 2009)

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την επιλογή των μηχανικών ελέγχων περιλαμβάνουν τη φυσική μορφή των νανοϋλικών, τη διάρκεια της εργασίας και τη συχνότητα. Ο χειρισμός νανοϋλικών με τη μορφή πολτού και σε μικρές ποσότητες, θα απαιτούσε λιγότερο αυστηρό σύστημα ελέγχου, από εκείνα που θα απαιτούνταν για μεγάλες ποσότητες νανοϋλικών σε μια μορφή ελεύθερη ή λεπτής σκόνης. Στην Εικ. 8.2 φαίνονται σχηματικά οι παράγοντες που επηρεάζουν την επιλογή του συστήματος ελέγχου και τον τρόπο που επηρεάζουν. Μέσα σε αυτούς είναι η ποσότητα των νανοϋλικών που χρησιμοποιούνται ή παράγονται, η φυσική μορφή τους και η διάρκεια της εργασίας.

Factors Influencing Control Selection



Εικ. 8.2 Οι παράγοντες που επηρεάζουν την επιλογή του συστήματος ελέγχου.

Ο χειρισμός ερευνητικών ποσοτήτων που εμφανίζεται συνήθως σε εργαστήρια πραγματοποιείται με ελέγχους εξαερισμού. Δεδομένου ότι οι ποσότητες είναι μικρές, μπορούν να εφαρμοστούν τοπικοί περιορισμοί και έλεγχοι, όπως είναι η χαμηλής ροής αεριζόμενοι χώροι εργασίας και θαλάμους χειρισμού μέσω γαντιών. Ωστόσο, καθώς οι ποσότητες αυξάνονται, πρέπει να δοθεί προσοχή για να μειωθεί η ποσότητα των νανοϋλικών που απελευθερώνεται από τη λειτουργία του εξοπλισμού και για την αποτροπή της μεταφοράς των νανοϋλικών σε γειτονικούς χώρους. Για παράδειγμα, η εγκατάσταση ενός τοπικού συστήματος εξαερισμού σε έναν αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή μηχανικών οξειδίων μετάλλων στη νανοκλίμακα βρέθηκε να μειώνει την έκθεση των νανοσωματιδίων κατά 96% (Methner, 2008 στο Department of health and human services, 2009).

Οι υπάρχουσες γνώσεις δείχνουν ότι ένα καλά σχεδιασμένο σύστημα εξαερισμού με φίλτρο HEPA θα πρέπει να απομακρύνει αποτελεσματικά τα νανοσωματίδια (Hinds, 1999 στο Department of health and human services, 2009). Περιορισμένες μελέτες έχουν αναφέρει την αποτελεσματικότητα των υλικών φιλτραρίσματος που βρίσκονται συνήθως σε συστήματα ελέγχου (συμπεριλαμβανομένων των αναπνευστήρων) όσον αφορά τη σύλληψη νανοσωματιδίων. Η έλλειψη στοιχείων σχετικά με την απόδοση φιλτραρίσματος των νανοσωματιδίων (ιδίως νανοσωματίδια μικρότερα από 20 nm), οφείλεται κυρίως στις προκλήσεις κατά τη

δημιουργία και την ποσοτικοποίηση των σωματιδίων σε αυτή τη κλίμακα μεγέθους. Σε περίπτωση που τα φίλτρα HEPA χρησιμοποιούνται στο σύστημα συλλογής σκόνης, θα πρέπει να συνδυάζονται με καλλά σχεδιασμένα περιβλήματα φίλτρου. Αν το φίλτρο είναι τοποθετημένο ακατάλληλα μέσα στο περίβλημα, τα νανοσωματίδια έχουν τη δυνατότητα να παρακάμψουν το φίλτρο, με αποτέλεσμα η αποδοτικότητα να είναι λιγότερη από αυτή που είχε προβλεφθεί (NIOSH, 2003 στο Department of health and human services, 2009).

8.6 ΟΡΘΕΣ ΠΡΑΚΤΙΚΕΣ

Αναπόσπαστο βήμα για τη θέσπιση ορθών πρακτικών εργασίας αποτελεί η γνώση των πιθανών κινδύνων στο χώρο εργασίας και η ανάπτυξη τυπικών διαδικασιών που να περιγράφουν τα μέτρα που πρέπει να ληφθούν για να εξασφαλιστεί η προστασία των εργαζομένων. Στις διαδικασίες αυτές θα πρέπει να περιλαμβάνονται κατευθυντήριες γραμμές για ορθές πρακτικές εργασίες που αποσκοπούν στην ελαχιστοποίηση της έκθεσης των εργαζομένων σε νανοϋλικά και άλλες δυνητικά επικίνδυνες χημικές ουσίες. Η διοίκηση πρέπει να επανεξετάζει και να επικαιροποιεί συστηματικά τις διαδικασίες. Ακολουθούν κάποιες αποτελεσματικές πρακτικές διαχείρισης που χρειάζεται να τηρούνται:

Εκπαίδευση των εργαζομένων για τον ασφαλή χειρισμό των τεχνητών νανο-αντικειμένων για την ελαχιστοποίηση της πιθανότητας έκθεσης μέσω της εισπνοής και της δερματικής επαφής.

Παροχή πληροφοριών, ανάλογα με τις ανάγκες, για τις επικίνδυνες ιδιότητες των πρόδρομων υλικών και αυτές των νανοϋλικών που προκύπτουν με οδηγίες σχετικά με τα μέτρα για την πρόληψη της έκθεσης.

Ενθάρρυνση των εργαζομένων να χρησιμοποιούν τις παροχές για το πλύσιμο των χεριών πριν το φαγητό, το κάπνισμα, ή προτού εξέλθουν από το εργοτάξιο.

Παροχή πρόσθετων μέτρων ελέγχου (π.χ., η χρήση μιας ενδιάμεσης περιοχής προφύλαξης (buffer area), εγκαταστάσεων απολύμανσης για τους εργαζόμενους, όπου χρειάζεται) για να διασφαλιστεί ότι τα νανοϋλικά δεν μεταφέρονται εκτός του χώρου εργασίας (US DOE, 2007 στο Department of health and human services, 2009).

Παροχή εγκαταστάσεων για ντους και αλλαγή ρούχων για να προλαμβάνεται η ακούσια μόλυνση των άλλων περιοχών (συμπεριλαμβανομένων των κατοικιών) που προκαλείται από τη μεταφορά των νανοϋλικών στα ρούχα και το δέρμα.

Στην πορεία παρουσιάζονται και κάποιες καλές πρακτικές για τους εργαζόμενους ώστε να προφυλάσσονται από την έκθεση σε νανοϋλικά (Department of health and human services, 2009):

Αποφυγή του χειρισμού των νανοϋλικών σε ελεύθερη κατάσταση

Αποθήκευση διασπειρόμενων νανοϋλικών, είτε είναι διαλυμένα σε υγρά ή σε ξηρή μορφή σε πολύ καλά σφραγισμένα δοχεία, όποτε αυτό είναι δυνατό.

Καθαρισμός των χώρων εργασίας στο τέλος κάθε βάρδιας, τουλάχιστον, χρησιμοποιώντας είτε μια ηλεκτρική σκούπα που περιλαμβάνει φίλτρο HEPA ή υγρές μεθόδους σκουπίσματος. Ξηρή σάρωση ή συμπιεσμένος αέρας δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των χώρων εργασίας. Η εκκαθάριση πρέπει να διεξάγεται κατά τέτοιο τρόπο που να αποτρέπεται η επαφή των εργαζομένων με τα απόβλητα. Η απόρριψη των αποβλήτων θα πρέπει να τηρεί όλους τους ισχύοντες ομοσπονδιακούς, πολιτειακούς και τοπικούς κανονισμούς.

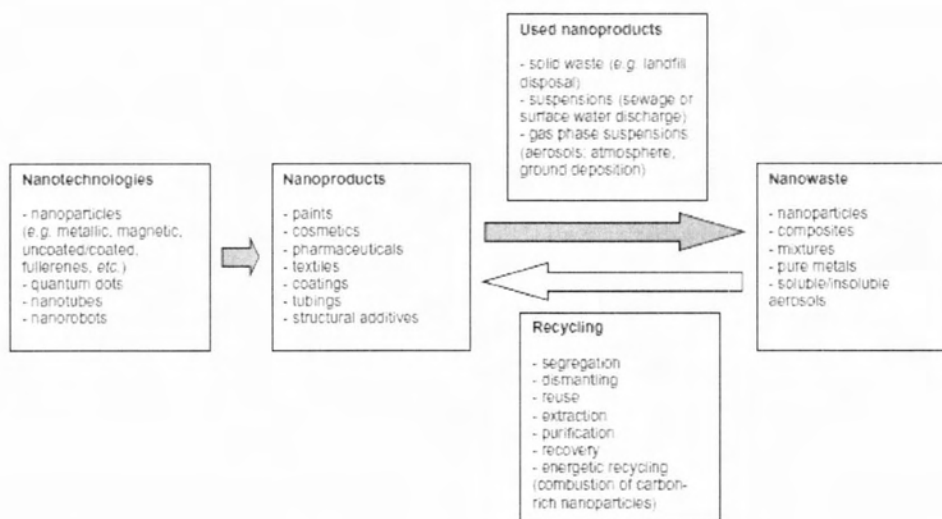
Αποφυγή αποθήκευσης και κατανάλωσης τροφίμων ή ποτών σε χώρους εργασίας όπου γίνεται ο χειρισμός των νανοϋλικών.

Αυτή τη στιγμή, δεν υπάρχουν γενικά αποδεκτές διαθέσιμες οδηγίες που να βασίζονται σε επιστημονικά δεδομένα για την επιλογή του προστατευτικού ιματισμού ή άλλων ενδυμάτων για την προφύλαξη από την έκθεση σε νανοϋλικά. Βάσει μιας πρόσφατης έρευνας (ICON, 2006 στο Department of health and human services, 2009) σε χώρους εργασίας νανοτεχνολογίας, το 84% των εργοδοτών συνιστούσαν τη χρήση ατομικού προστατευτικού εξοπλισμού και ενδυμάτων για τους εργαζόμενους που εργάζονται με νανοϋλικά. Οι συστάσεις αυτές βασίστηκαν σε συμβατικές επαγγελματικές πρακτικές υγιεινής οι οποίες διέφεραν με το μέγεθος της επιχείρησης, το είδος των νανοϋλικών, και τον εμπορικό τομέα. Θα χρειαστεί να υπάρξει ισορροπία μεταξύ άνεσης και προστασίας προκειμένου να σχεδιαστούν ενδυμασίες ειδικές που θα προστατεύουν τους εργαζόμενους από τα νανοσωματίδια μέσω της επαφής με το δέρμα.

Μια άλλη λύση είναι η χρήση αναπνευστήρων, όπου η χρήση τους ενδείκνυται στην περίπτωση που οι μηχανικοί και διοικητικοί έλεγχοι δεν καλύπτουν τον στόχο ελέγχου. Για να καθοριστεί η ανάγκη των αναπνευστήρων χρειάζεται να ληφθούν υπόψη τρέχοντες περιορισμοί έκθεσης ή κατευθυντήριες γραμμές, υπάρχοντα τοξικολογικά δεδομένα για τα νανοσωματίδια που ενδιαφέρουν όπως και την πιθανότητα της έκθεσης των εργαζομένων.

Αδιαμφισβήτητα, η ανάπτυξη των νανοτεχνολογιών προσφέρει πολλά οφέλη, όμως στα ανεπιθύμητα αποτελέσματα αυτής ανήκει και αυτό της παραγωγής ενός νέου είδους αποβλήτων. Πολλές από τις τρέχουσες και προβλεπόμενες χρήσεις των νανοϋλικών έχουν τη δυνατότητα να δημιουργούν σημαντικές πηγές νανοσωματιδίων σε πλωτές οδούς (waterways) ως απόβλητα (Powell et al., 2008 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Από τη στιγμή που αρκετά προϊόντα νανοτεχνολογίας έχουν εισέλθει στην αγορά απαιτείται να βρεθεί πως αυτά θα αντιμετωπισθούν και θα διατεθούν μετά το τέλος της χρήσης τους (Moore, 2007 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Στις μέρες μας, οι γνώσεις σχετικά με τη διαχείριση των νανοϋλικών που έχουν απορριφθεί και δεν χρησιμοποιούνται πια είναι ελάχιστες. Δεδομένα από το Κέντρο Woodrow Wilson δηλώνουν ότι η παραγωγή ορισμένων τύπων των υλικών είναι ενεργοβόρα και η ίδια πολύ ρυπογόνα. Για παράδειγμα, όσον αφορά την κατασκευή φουλλερενίων, μόνο το 10% του υλικού χρησιμοποιήθηκε ενώ το υπόλοιπο στάλθηκε ως απόβλητο σε χώρους υγειονομικής ταφής (RCEP, 2008 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Στην Εικ. 8.3 φαίνεται μια απλοποιημένη μορφή της διαδρομής με αφετηρία την νανοτεχνολογία και τέλος της τα νανοαπόβλητα. Δίνεται έμφαση στην ανάγκη συνεχούς παρακολούθησης της κατάληξης των νανοπροϊόντων και προτείνεται η ανακύκλωση ως ο τρόπος να μειωθεί η ποσότητα των νανοαποβλήτων που είναι απελευθερωμένα στο περιβάλλον. Μη δεσμευμένα νανοσωματίδια μπορούν να αποδεσμευτούν από υπολείμματα από βαφές ή φαρμακευτικά προϊόντα ή καλλυντικά. Νανοπροϊόντα όπως υφάσματα είτε επιστρώσεις θα μπορούσαν να προκαλέσουν νανοαπόβλητα σχηματισμένα από σύνθετα υλικά. Στην περίπτωση μεταλλικών νανοσωματιδίων, μπορεί να αποδεσμευτούν τοξικά ιόντα λόγω διαχωρισμού με έκπλυση. Επίσης, είναι πολύ πιθανό νανοσωματίδια να αποκολληθούν από τα δομικά στοιχεία. Άλλα νανοπροϊόντα είναι δυνατόν να καταλήξουν ως σύνθετα μίγματα ή διαλύματα που

περιέχουν νανοσωματίδια, τα οποία είναι δύσκολο να ξεχωρίσουμε από άλλα στοιχεία της μήτρας (Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009).



Εικ. 8.3 «Πράσινη νανοεπιστήμη». Μια απεικόνιση της διαδρομής από τη νανοτεχνολογία στα νανοαπόβλητα. (Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009)

Τα νανοϋλικά δεν συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο όπως τα συνηθισμένα απόβλητα και επομένως οι δοκιμές που χρησιμοποιούνται για τα δεύτερα δεν θα είναι κατάλληλες για να προβλέψουν την κατάληξη των νανοσωματιδίων που έχουν διατεθεί σε χώρους υγειονομικής ταφής (Breggin and Pendergrass, 2007 στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009). Το να απαντηθεί το ερώτημα πως τα νανοσωματίδια μπορούν να αναγνωρισθούν και να αναλυθούν στα νανοαπόβλητα αποτελεί ένα δύσκολο θέμα. Θα μπορούσαν να εφαρμοστούν ετικέτες αναγνώρισης ραδιοφωνικών συχνοτήτων για την αντιστοίχιση ενός είδους γραμμωτού κώδικα σε νανοπροϊόντα και να διευκολύνει το διαχωρισμό τους κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των αποβλήτων. Αυτό θα επιτρέψει την ανάκτηση των νανοσωματιδίων που προέρχονται από πιο ακριβά υλικά ή νανοσωματίδια με τοξικές ιδιότητες. Οποιοδήποτε σύστημα ετικετών (tagging system) θα πρέπει να αποφύγει τη δημιουργία περισσότερων περιβαλλοντικών κινδύνων.

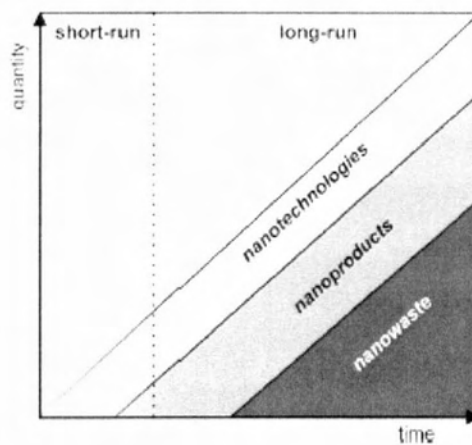
Οι νομικοί κανονισμοί αποτελούν το πιο κρίσιμο ζήτημα. Μέχρι στιγμής κανέναν νανοαπόβλητο δεν έχει ρυθμιστεί νομοθετικά ως επικίνδυνο απόβλητο. Η εργασία του διεθνούς κέντρου Woodrow Wilson πάνω στις αναδυόμενες

νανοτεχνολογίες (Project on Emerging Nanotechnologies-PEN) ασχολείται με τον κανονισμό της διαχείρισης της νανοτεχνολογίας στο τέλος του κύκλου ζωής (Breggin and Pendergrass, 2007 στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009). Η εργασία αυτή εξετάζει τον τρόπο που μπορούν τα νανοαπόβλητα να ρυθμιστούν υπό τους υπάρχοντες νομοθετικούς κανονισμούς των Ηνωμένων Πολιτειών.

Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος Ηνωμένων Πολιτειών επαναδιατύπωσε πρόσφατα τη θέση της σχετικά με τους νανοσωλήνες άνθρακα, επιβεβαιώνοντας ότι χημικά διαφέρει από τις άλλες μορφές άνθρακα και συνεπώς πρέπει να αντιμετωπίζονται χωριστά στο νόμο περί ελέγχου τοξικών ουσιών Toxic Substances Control Act (Chemistry World, December 2008, p. 5 στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009). Το ίδιο ίδρυμα ανακοίνωσε επίσης τα σχέδιά του για τη ρύθμιση των προϊόντων που περιέχουν νανοασημί (nanosilver) (Rejeski and Lekas, 2008 στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009). Στο μέλλον πρέπει να επιβληθούν περαιτέρω προσαρμογές στα περιβαλλοντικά πρότυπα και στον χώρο εργασίας. Για παράδειγμα, ο χειρισμός των νανοαποβλήτων ίσως να απαιτεί την αναθεώρηση του ατομικού εξοπλισμού προστασίας και της συνήθους εργασίας.

Μία προσέγγιση για τη διαχείριση των πιθανών κινδύνων που τίθενται από τα νανοϋλικά, χρειάζεται να λάβει υπόψη όλα τα στάδια, από την παραγωγή, τη χρήση μέχρι τη διάθεση των αποβλήτων, κατά την οποία προσέγγιση το πρόβλημα των νανοαποβλήτων δεν θα πρέπει να αποτελεί κληρονομιά της νανοτεχνολογίας (Moore, 2007 στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009). Η προσέγγιση αυτή αποτελεί μια μέθοδο για την εκτίμηση και την αξιολόγηση της χρήσης των πόρων και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που αναλογεί σε ολόκληρο τον κύκλο ζωής ενός προϊόντος. Πρέπει να γίνουν αναφορές για τις διάφορες κατηγορίες των νανοσωματιδίων και νανοπροϊόντων, έτσι ώστε να προβλεφθεί η πραγματική απειλή των νανοαποβλήτων. Ωστόσο, επί του παρόντος, είναι αδύνατο να αποκτηθούν οι πληροφορίες για όλο τον κύκλο ζωής λόγω ανεπαρκούς γνώσης σχετικά με τις λεπτομερείς εισόδους και εξόδους του συστήματος (LCA, 2007 στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009). Η Roy Amara, πρώην Πρόεδρος του Ινστιτούτου για το Μέλλον, έκανε την ακόλουθη δήλωση, η οποία πλέον αναφέρεται ως «νόμος της Αμάρα»: «έχουμε την τάση να υπερεκτιμούμε την επίδραση της τεχνολογίας βραχυπρόθεσμα και να υποτιμάμε την επίδραση της μακροπρόθεσμα» (PC Magazine, 2008 στο Bystrzejska-Piotrowska et al.,

2009). Η Εικ. 8.4 που ακολουθεί παρουσιάζει τον νόμο της Amara εν όψει της ανάπτυξης των νανοτεχνολογιών και τη χρήση τους σε νανοπροϊόντα.



Εικ. 8.4 Ο νόμος της Amara για τις επιπτώσεις της νανοτεχνολογίας (Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009).

Αυτό προϋποθέτει τη συνεχή ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας και παράλληλη ανάπτυξη των νανοπροϊόντων. Αυτές οι διαδικασίες θα συνοδεύονται αναπόφευκτα με την παραγωγή του νανοαποβλήτων. Σε αυτό το σημείο είναι δύσκολο να προβλεφθεί το διάστημα μεταξύ της εισαγωγής των νανοπροϊόντων και της στιγμής που τα νανοαπόβλητα φθάνουν στο περιβάλλον. Η συνεργασία μεταξύ των ειδικών και των κατασκευαστών, μεταξύ των εμπόρων και των οικονομολόγων είναι ζωτικής σημασίας ώστε να προβλεφθούν οι ποσότητες των νανοαποβλήτων που θα διατεθούν.

Η αυξανόμενη ενδεχόμενη απειλή από την ανεξέλεγκτη, απρόβλεπτη απελευθέρωση των νανοςωματιδίων από τα απόβλητα στο περιβάλλον, όπως φαίνεται από την πλευρά του νόμου της Amara, οδηγεί στην εξέταση των ακόλουθων σημαντικών ζητημάτων:

1. Ρυθμιστικές ενέργειες που απαιτούν βασικές πληροφορίες από τις εταιρείες που παράγουν τεχνητά κατασκευασμένα νανοϋλικά (Powell et al., 2008 στο Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009). Οι πληροφορίες αυτές θα πρέπει να περιλαμβάνουν τα επίπεδα και τη φύση των νανοϋλοκών που παράγονται. Προτείνεται ως μέσο για τη διευκόλυνση του διαχωρισμού και της είσπραξης των νανοϋλικών, η σήμανση (tagging) των προϊόντων που περιέχουν νανοςωματίδια.

2. Η αναμενόμενη διάρκεια ζωής των προϊόντων που περιέχουν νανοσωματίδια.
3. Έρευνες για παραμέτρους όπως το επίπεδο και η ένταση της απελευθέρωσης των νανοσωματιδίων από τα απόβλητα κάτω από την επίδραση του νερού και της υγρασίας. Απόβλητα που περιέχουν νανοσωματίδια πρέπει να αποθηκεύονται με τρόπο που να αποτρέπεται η αλληλεπίδραση των νανοσωματιδίων με το νερό.
4. Η ενδεχόμενη τοξικότητα των αποδεσμευμένων νανοσωματιδίων.
5. Η ανάγκη για υλικά αναφοράς (reference materials) για νανοοικοτοξικολογικές μελέτες (Handy et al., 2008b στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009).

Οι συμβατικές μέθοδοι αποθήκευσης ενδέχεται να μην είναι αποτελεσματικές στην περίπτωση των νανοαποβλήτων. Οικονομικά, ο διαχωρισμός των νανοσωματιδίων που αποτελείται από ευγενή μέταλλα μπορεί να αιτιολογηθεί. Αυτό θα διευκολυνθεί από την εισαγωγή νέων τεχνολογιών που ειδικεύονται στο συγκεκριμένο διαχωρισμό των νανοϋλικών.

Η ανακύκλωση νανοπροϊόντων θα απαιτήσει διαχωρισμό των χρησιμοποιούμενων νανοπριόντων, αποσυναρμολόγηση των συστατικών τους (components) και πιθανή επαναχρησιμοποίηση το οποίο μπορεί να επιτευχθεί με χημικές ή φυσικές μεθόδους. Η καύση αποτελεί μια ακόμα δυνατότητα για την επεξεργασία των αποβλήτων, εφαρμόσιμη στην περίπτωση υλικών πλούσιων σε άνθρακα.

Γενικά, είναι γνωστό πως μερικά είδη φυτών και μανιταριών είναι υπερσυσσωρευτές των βαρέων μετάλλων (Hawieńczyk et al., 2005; Singh, 2007 στο Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009). Η βιοσυσσώρευση βαρέων μετάλλων, ραδιονουκλεϊδίων και άλλων ξеноβιοτικών ενώσεων από φυτά, μανιτάρια και μικροοργανισμούς είναι ένας εύχρηστος τρόπος της αποκατάστασης των ρυπασμένων εδαφών, του νερού και του αέρα. Καθώς η νανοεποχή πλησιάζει γρήγορα, είναι σημαντικό να βρεθούν οργανισμοί, που διαθέτουν υψηλή αντοχή σε νανοσωματίδια και τα οποία είναι σε θέση να συσσωρεύονται, να βιοχρησιμοποιηθούν, αποσυνθέτουν ή να ακινητοποιούν νανοσωματίδια. Η βιοχρησιμοποίηση των νανοσωματιδίων από μικροοργανισμούς, μύκητες ή φυτά μπορεί να βοηθήσει να καθαριστεί το περιβάλλον και να προστατευτούν οι

ζωντανοί οργανισμοί. Με αυτό τον τρόπο, μπορεί επίσης να εφαρμοσθεί για αδρανοποίηση των ναοαποβλήτων που παραμένουν μετά από ιατρικές διαδικασίες. Παρά το γεγονός ότι οι μηχανισμοί πρόσληψης και μεταφοράς μικρών μορίων όπως και μεγάλων μορίων, είναι ευρέως γνωστοί, μέχρι τώρα, οι μηχανισμοί της βιοσυσσώρευσης των μετάλλων που περιέχονται σε εξωγενή ναοσωματίδια παραμένουν ασαφή.

8.7 ΣΥΝΟΨΗ

Συνοψίζοντας, η πλήρης αξιοποίηση της νανοτεχνολογίας αυτή τη στιγμή και η πρωτοφανής εφαρμογή των ναοσωματιδίων στα προϊόντα, σίγουρα θα δημιουργήσει σημαντικές ποσότητες νέας γενιάς αποβλήτων στο άμεσο μέλλον. Οι γνώσεις αυτή τη στιγμή είναι πολύ περιορισμένες κάτω από τις ρεαλιστικές συνθήκες και επομένως η ανάγκη για περαιτέρω κατανόηση κρίνεται αναγκαία. Οι μελλοντικές ερευνητικές προσπάθειες πρέπει να κατευθύνονται προς την εξεύρεση νέων μεθόδων ναοτοξικολογίας, την αναγνώριση των βιολογικών επιπτώσεων των ναοσωματιδίων στο περιβάλλον, και τη δημιουργία των βάσεων της ναοβιοπαρακολούθησης. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η βιοτεχνολογία και η ναοβιοτεχνολογία μπορούν να επιτρέψουν δυνητικά τη διαλογή (sorting), την ακινητοποίηση, την υποβάθμιση, τη σταθεροποίηση και την ανακύκλωση των ναοσωματιδίων. Βακτήρια και άλλοι οργανισμοί θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την επαναχρησιμοποίηση πολύτιμων ναοσωματιδίων από τα ναοαπόβλητα. Υπάρχει ανάγκη προσυμπτωματικού ελέγχου των βιολογικών οργανισμών, προκειμένου να βρεθούν αυτοί οι οποίοι είναι ικανοί για την επανεπεξεργασία ναοσωματιδίων, καθώς και τα υπερσυσσωρευτικά τοξικά είδη που απελευθερώνονται κατά την διάρκεια της αποσύνθεσης. Χρειάζεται επομένως να ληφθεί υπόψη το νέο είδος περιβαλλοντικών κινδύνων που προκύπτει από την απελευθέρωση των ναοϋλικών στο περιβάλλον. Το πραγματικό αντίκτυπο της νανοτεχνολογίας θα πρέπει να εξετασθεί προτού τα ναοαπόβλητα εμφανιστούν στο περιβάλλον, που σημαίνει δηλαδή, προτού να νέα ναοπροϊόντα εισαχθούν στην αγορά.

9^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Όσο οι βασικές επιστήμες, όπως η φυσική και η χημεία ανακαλύπτουν νέους δρόμους για έρευνα και παράλληλα με την ανάπτυξη του τεχνολογικού εξοπλισμού, έτσι και καινούριες τεχνολογίες όπως αυτή της νανοτεχνολογίας, αποκτούν όλο και περισσότερο ενδιαφέρον από τους επιστήμονες και ερευνητές για μελέτη. Η νανοτεχνολογία σαν όρος δεν συνδέεται μόνο με καταστάσεις οι οποίες είναι αποτελέσματα κάποιας τεχνητής επεξεργασίας αλλά υπάρχει στη φύση και αφορά φαινόμενα που συμβαίνουν στη νανοκλίμακα. Η ιδιαιτερότητα στην περίπτωση της νανοκλίμακας είναι ότι σε τόσο μικρές διαστάσεις ορισμένες ιδιότητες υλικών διαφέρουν από αυτές στον μακρόκοσμο. Εκμεταλλευόμενοι οι ερευνητές το γεγονός αυτό είναι δυνατό να αλλάξουν και να βελτιωθούν κάποιες ιδιότητες στην κλίμακα του μάκρο προς όφελος των ανθρώπων. Πλέον η επιστήμη της νανοτεχνολογίας έχει ξεφύγει από τα όρια της έρευνας και τα οφέλη της εφαρμόζονται και χρησιμοποιούνται σε διάφορα πεδία. Στην ανασκόπηση αυτή αναφέρονται κάποιες σημαντικές εφαρμογές στο πεδίο των κατασκευών και μέσα από αυτή παρουσιάζεται η σημαντικότητα της νανοτεχνολογίας μέσα από τη βελτίωση των ιδιοτήτων βασικών κατασκευαστικών υλικών όπως ακόμα τη δημιουργία νέων αξιοσημείωτων ιδιοτήτων με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων υλικών.

Κρίνεται σκόπιμο να εισαχθούν στοιχεία σχετικά με τη Νανοτεχνολογία και τις εφαρμογές στα προγράμματα Σπουδών Τμημάτων Πολιτικών Μηχανικών (βλέπε Karakasidis, 2011), καθώς και στοιχεία σχετικά με τα νέα υλικά που σχεδιάζονται ή κυκλοφορούν. Επίσης θα μπορούσαν να διοργανωθούν και ενημερωτικές ημερίδες για παλαιότερους αποφοίτους σε συνεργασία και με εταιρίες που δραστηριοποιούνται στον χώρο. Επίσης, η ανάπτυξη διαθεματικών ερευνητικών δραστηριοτήτων με άλλα τμήματα Φυσικής, Χημείας και υλικών θα ήταν ιδιαίτερα γόνιμη.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ago H., Obshima S., Uchida K., Yumura M., (2001) Gas-phase synthesis of single-wall carbon nanotubes from colloidal solution of metal nanoparticles. *J Phys Chem B* 105(43):pp.10453-6.
- Antipov A. A., Sukhorukov G. B., Möhwald H., (2003), *Langmuir* 19, 2444.
- Antonovič V. , Pundiene I. , Stonys R., Cesniene J. Keriene J. (2010) A review of the possible applications of nanotechnology in refractory concrete. *Journal of Civil Engineering and Management*, 16(4): 595-602
- Antonovič V., Goberis S., (2001), Thermal shock resistance of refractory concrete with liquid glass binder, in *9-th Inter-national Metallurgical Conference, Ustron, 22–25 May, Poland, Gliwice*, pp.113–119.
- Antonovič V., Goberis S., Pundienė I., Stonys R., (2007), Ap-plication of EXO temperature and ultrasonic testing to de-scribe the hydration of complex binder, in *The 9th Polish seminar to the memory of ST. Bretsznajder, Plock, 26–28 September, Poland, Plock*, pp.72–78.
- Antonovič, V., Stonys, R., Pundiene, I., Prosyčėvas, I., Fataraitė, E., (2009), Investigation of structure formation in complex binder, *Materials Science (Medžiagotyra)* 15(4): pp.343–348.
- Bache, H.H., (1981) “Densified Cement/Ultrafine Particle Based Materials”; 2nd International Conference on Superplasticizers in Concrete, Ottawa,
- Bakker E. (2008) Nanotechnology and human health in the construction industry [accessed 05 December 2008]. Available from Internet: http://www.nano-oresund.org/gnnc/main-filer/pdf/2008-04_Erik_Bakker.pdf.
- Barber, D.C., (1989): A review of image reconstruction techniques for electrical impedance tomography. *Med. Phys.* 16, pp.162–169.
- Bartos Peter J.M. (2006) Nanotechnology in construction: A roadmap for development. ACM Centre and Scottish Centre for Nanotechnology in Construction Materials, University of Paisley, Scotland, UK. Proceeding of ACI Session on “Nanotechnology of concrete: Recent Developments and Future Perspectives” November 7, Denver, USA.

- Batrakov V., and Sobolev K., (1995), "Multicomponent Cement Based Superplasticized High Strength Concretes: Design, Properties and Optimization", 5th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, USA, pp. 695-710.
- Baun A., Hartmann N.B., Grieger K., Kusk K.O., (2008). Ecotoxicity of engineered nanoparticles to aquatic invertebrates: a brief review and recommendations for future toxicity testing. *Ecotoxicology* 17, pp.387–396.
- Bhushan, B. (Ed.), (2004) *Handbook of Nanotechnology*, Springer,
- Biswas P., Wu C.Y., (2005). Nanoparticles and the environment. *Journal of the Air and Waste Management* 55, pp.708–746.
- Blaser S.A., Scheringer M., MacLeod M., Hungerbuhler K., (2008). Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: contribution of nanofunctionalized plastics and textiles. *Science of the Total Environment* 390, pp.396–409.
- Bolashikov Z, Melikov A., (2009). Methods for air cleaning and protection of building occupants from airborne pathogens. *Build Environ*;44:pp.1378–85.
- Bonard JM, Kind H, Stöckli T, Nilsson LO. (2001) Field emission from carbon nanotubes: the first five years. *Solid-State Electronics* 45(6):893-914.
- Breggin L.K., Pendergrass J., (2007). *Where Does the Nano Go? End-of-Life Regulation of Nanotechnologies*. Woodrow Wilson International Center for Scholars, Washington.
- BSI, (2005). *Vocabulary-nanoparticles*. PAS 71:2005.
- Buzea C., Pacheco I., Robbie K., (2007) Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. *Biointerphases* 2, MR17-MR172
- Bystrzejewska-Piotrowska G., Golimowski J. , Urban Pawel L. (2009) "Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management". *Waste management* 29 pp.2587-2595.
- Cahn R.W. , Haasen P. , Kramer E.J. ,(1996) *Processing of Ceramics-Part I*. *Materials Science and Technology Series*, vol. 17A, VCH editions,

- Cassar L., Pepe C., Tognon G., Guerrini G., Amadelli R., (2003), White cement for architectural concrete, possessing photocatalytic properties. In: 11th International congress on the chemistry of cement, Durban. Chemistry World, December (2008), p. 5.
- Chen J., Poon C., (2009), Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications. *Build Environ* ;44:pp.1899-906.
- Clough G.W., Iwabuchi J., Rad N.S. and Kuppusamy T., (1989). "Influence of cementation of liquefaction of sands." *Journal of Geotechnical Engineering*, ASCE, Vol. 115, No. 8, pp. 1102- 1117.
- Collepardi M., Collepardi S., Skarp U., Troli R., (2004), "Optimization of Silica Fume, Fly Ash and Amorphous Nano-Silica in Superplasticized High-Performance Concretes", *Proceedings of 8th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, SP-221, Las Vegas, USA, pp. 495-506.
- Collepardi M., Ogoumah-Olagot J.J., Skarp U., Troli R., (2002), "Influence of Amorphous Colloidal Silica on the Properties of Self-Compacting Concretes Proceedings of the International Conference", *Challenges in Concrete Construction - Innovations and Developments in Concrete Materials and Construction*, Dundee, UK, pp. 473 - 483.
- Collins PG, Avouris P., (2000) Nanotubes for electronics. *Scientific American*; December P. 38-45.
- Collins PG, Bradley K, Ishigami M, Zettl A., (2000), Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Science* 287:pp.1801-4.
- Dalton A.B., et al., (2003), "Super-Tough Carbon-Nanotube Fibres", *Nature*, 423, p. 703.
- Dalton AB, Collins S, Razal J, Munoz E, Ebron VH, Kim BG, et al., (2004). *J Mater Chem*;14:pp.1-3.
- Decher G., Hong J. D., Schmitt J., (1992), *Thin Solid Films*, 210, 831.
- Decher G., *Science* (1997), 277, 1232.
- Decher, G., (1997): Fuzzy nanoassemblies toward layered polymeric multicomposites. *Science* 277,pp.1232-1237.
- DeLongchamp D. M., Hammond P. T., (2003), *Chem. Mater.*, 15, p. 1165.

- DePaoli B., Bosco B., Granata R. and Bruce D.A. (1992). "Fundamental observations on cement based grouts (1): traditional materials." R.H. Borden, R.D. Holtz and I. Juran, eds., *Grouting, Soil Improvement and Geosynthetics*, ASCE GSP No. 30, pp. 474-485.
- Department Of Health And Human Services. (2009) Centers for Disease Control and Prevention. National Institute for Occupational Safety and Health.
- Dharap, P., Li, Z., Nagarajaiah, S., Barrera, E.V., (2004): Nanotube film based on single-wall carbon nanotubes for strain sensing. *Nanotechnology* 15, pp.379-382. Kang, I., Schulz, M.J., Kim, J.H., Shanov, V., Shi, D., (2006): A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring. *Smart Mater Struct.* 15, pp.737-748.
- Doshi R., Braida W., Christodoulatos C., Wazne M., O'Connor G., (2008). Nanoaluminum: transport through sand columns and environmental effects on plants and soil communities. *Environmental Research* 106, pp.296-303.
- Dry C. M., Corsaw M. J. T., (1998). *Cem. Concr. Res.*, 28, 1133.
- Dry, C.M., and Corsaw, M.J.T., (1998) A Time-Release Technique for Corrosion Prevention. *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, , pp. 1133-1140.
- Dubas S. T., Schlenoff J. B., (2001), *Langmuir* 17, 7725.
- Dunford R., Salinaro A., Cai L., Serpone N., Horikoshi S., Hidaka H., Knowland J., (1997). Chemical oxidation of DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients. *FEBS Letters* 418, pp.87-90.
- Ebbesen TW, Ajayan PM., (1992) Large scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature* 358:pp.220-2.
- Ek K.H., Rauch S., Morrison G.M., Lindberg P., (2004). Platinum group elements in raptor eggs, faeces, blood, liver and kidney. *Science of the Total Environment* 334, pp.149-159.
- European commission (2007) EUR 21151EL- Νανοτεχνολογία- Καινοτομίες για τον αυριανό κόσμο. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. ISBN 92-79-00876-5.

- Fan S, Liang W, Dang H, Franklin N, Tombler T, Champline M, et al., (2000) Carbon nanotubes arrays on silicon substrates and their possible application. *Phys E: Low-Dimensional Syst Nanostructures* 8(2):pp.179-83.
- Farhat T. R., Schlenoff J. B., (2001), *Langmuir* 17, 1184.
- Feldheim DL, Colby AF. (2002) Metal Nanoparticles-Synthesis, Characterization and Applications. New York: Marcel Dekker;
- Ferrada M.G., Escobar M., Domínguez W., Ferrada R. V., Avalos P. I., (2003), "U-Sílice ISO-14001: Sílice a Favor del Medio Ambiente", *XIV Jornadas Chilenas del Hormigón*, Valdivia, Chili,
- Gaitero JJ, Campillo I, Guerrero A., (2008), Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. *Cem Concr Res* 38(8–9):pp.1112–8.
- Gallagher, P. M. (2000), "Passive site remediation for mitigation of liquefaction risk." Ph. D. dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State Univ., Blacksburg, Va
- Gao G. (2004) Nanostructures and nanomaterials. Synthesis, Properties & Applications. London: Imperial College Press;
- Gao HJ, Ji BH, Ja"ger IL, Arzt D, Fratzl P., (2003). *Proc Natl Acad Sci USA*;100:pp.5597–600.
- Gao HJ, Ji BH., (2003). *Eng Fract Mech*;70:pp.1777–91.
- Gao S.L. , Mäder E. , Plonka R. (2007) Nanostructured coatings of glass fibers: Improvement of alkali resistance and mechanical properties. Department of Composites, Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, Hohe Strasse. 6, 01069 Dresden, Germany. *Acta Materialia* 55 1043-1052.
- Gao SL, Mäder E, Plonka R., (2004). *Acta Mater*;52:pp.4745–55.
- Garbers-Craig, A. M., (2008), Presidential address: How cool are refractory materials? *The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* 108: pp.1–16.
- Garcia- Heras M., Jimenez-Morales A., Casal B., Galvan J. C., Radzki S., Villegas M. A., (2004), *J. Alloys Compd.* 380, p.219.
- Garrigues L., Pebere N., Dabosi F., (1996), *Electrochim. Acta* 41, 1209.

- Gause C. and Bruce D.A. (1997). "Control of fluid properties of particulate grouts: part 1 – general concepts." C. Vipulanandan, ed., *Grouting: Compaction, Remediation, Testing*, ASCE GSP No. 66, pp. 212-229.
- Ge Zhi , Gao Zhili (2008) Application of Nanotechnology and Nanomaterials in Construction. First International Conference on Construction In Developing Countries (ICCIDC-I) "Advancing and Integrating Construction Education and Practice" August 4-5, Karachi, Pakistan.
- Glinel K., Prevot M., Krustev R., Sukhorukov G. B., Jonas A. M., Möhwald, H. (2004), *Langmuir*, 20, 4898.
- Goberis, S., Antonovič, V., Mačiulaitis, R., (2002), Refractory binder based on liquid glass and alumina cement, *Refractories and Industrial Ceramics* 43(5–6): pp.188–192.
- Goberis, S.; Antonovich, V. (2004). Influence of sodium silicate amount on the setting time and EXO temperature of a complex binder consisting of high-aluminate cement, liquid glass and metallurgical slag, *Cement and Concrete Research* 34(10): pp.1939–1941. doi:10.1016/j.cemconres.2004.01.004.
- Grassian V., OShaughnessy P., Adamcakova-Dodd A., Pettibone J., Thorne P., (2007), Inhalation exposure study of titanium dioxide nanoparticles with a primary particle size of 2-5 nm. *Environ Health Perspec* ;115:pp. 397-402.
- Grundmeier G., Schmidt W., Stratmann M., (2000), *Electrochim. Acta*, 45, 2515.
- Guimaraes, R., Lee, E. W., (2007), Nanotechnology for the Refractories Industry – A Foresight Perspective, *The Refractories Engineer* May: pp.12–19.
- Gupta S, Zhang QL, Emarick T, Balazs AC, Russell TP., (2006). *Nature Mater*;5:pp.229–33.
- Haggenmueller, R., Gommans, H.H., Rinzler, A.G., Fischer, J.E., Winey, K.I., (2000): Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods. *Chem. Phys. Lett.* 330, pp.219–225.
- Haldavneka, V., Bobet A., Santagata M., Drnevich V. (2004). "Soil treatment with a thixotropic fluid: an autoadaptive design for liquefaction

- prevention." Proceedings, 11th International Conference on Earthquake Geotechnical Engineering, Vol. II, pp.553-560.
- Haldavnekar V., Bobet A., Santagata M., Drnevich V. (2004). "Soil treatment with a thixo-tropic fluid: an autoadaptive design for liquefaction prevention." Proceedings, 11th International Conference on Earthquake Geotechnical Engineering, Vol. II, 553-560.
- Handy R.D., Henry T.B., Scown T.M., Johnston B.D., Tyler C.R., (2008a). Manufactured nanoparticles: their uptake and effects on fish – a mechanistic analysis. *Ecotoxicology* 17, pp.396–410.
- Handy R.D., Owen R., Valsami-Jones E., (2008b). The ecotoxicology of anoparticles and nanomaterials: current status, knowledge gaps, challenges, and future needs. *Ecotoxicology* 17, pp.315–326.
- Hannah W., Thompson P.B., (2008). Nanotechnology, risk and the environment: a review. *Journal of Environmental Monitoring* 10 (3), pp.291–300.
- Hasselov M., Readman J.W., Rainville J.F., Tiede K., (2008). Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles. *Ecotoxicology* 17, pp.344–362.
- Hawien' czyk M., Bystrzejewska-Piotrowska G., Kowalska J., Asztemborska M., 2005. Platinum bioaccumulation by mustard plants (*Sinapis alba* L.). *Nukleonika* 50, pp.S59–S61.
- Hinds WC (1999). *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*. 2nd ed. New York: Wiley-Interscience.
- Hommer, H., Wutz, K., (2005), Recent developments in defloccu-lants for castables, in *Proceedings of the 9th Biennial Worldwide Congress on Refractories (UNITECR '05)*, Or-lando, FL, USA, 2–6.
- Hou, T.C., Loh, K.J., Lynch, J.P., (2007): Spatial conductivity mapping of carbon nanotube composite thin films by electrical impedance tomography for sensing applications. *Nanotechnology* 18, 315501.
- Huang Z, Maness P, Blakem D, Wolfrum E, Smolinski S, Jacoby W., (2000) Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem Photobio A Chemn* ;130:pp.163–70.

- Hutchison J.E., (2008). Greener nanoscience: a proactive approach to advancing applications and reducing implications of nanotechnology. *ACS Nano* 2, pp.395– 402.
- Iler R.K. (1979). *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, JohnWiley & Sons, p. 866
- International Council on Nanotechnology (ICON) (2006). A survey of current practices in the nanotechnology workplace. [<http://cohesion.rice.edu/CentersAndInst/ICON/emplibary/ICONNanotechSurveyFullReduced.pdf>].
- Ismael, M. R., Salamao, R., Pandolfelli, V. C., (2007), Refractory Castables Based on Colloidal Silica and Hydratable Alu-mina, *The American Ceramic Society* 86(9): pp.58–61.
- Ji T. (2005), Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂. *Cem Concr Res*;35(10):pp.1943-7.
- Jia G., Wang H., Yan L., Wang X., Pei R., Yan T., Zhao Y., Guo X., (2005). Cytotoxicity of carbon nanomaterials: single-wall nanotube, multi-wall nanotube, and fullerene. *Environmental Science and Technology* 39,pp.1378–1383.
- Jo B-W, Kim C-H, Tae G-h, Park J-B., (2007), Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. *Construct Build Mater* 21(6):pp.1351–5.
- Johnson R.C., (2007). Studies warn of nanoparticle health effects. *EE Times*, <[http:// www.eetimes.com/showArticle.jhtml?articleID=199000914](http://www.eetimes.com/showArticle.jhtml?articleID=199000914)>.
- Juan C. Lopez, December 10, 2007, Jackson State University, Department of Civil and Environmental Engineering.
- Ju-Nam Yon, Lead Jamie R. (2008) “Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications”, Division of Environmental Health and Risk Management, School of Geography, Earth and Environmental Sciences, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, B15 2TT, UK.
- Kalpokaite-Dickuvienė, R., Brinkienė, K., Čėsniėnė, J., (2009). Investigation of microfibrillar as component of cementitious complex binder, *Materials Science (Medžiagotyra)* 15(4): pp.329–334

- Kang S., Hong S.-I., Choe C.-R., Park M., Rim S., Kim J., (2001), "Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process", *Polymer*, 42, pp. 879-887.
- Kang, I., Heung, Y.Y., Kim, J.H., Lee, J.W., Gollapudi, R., Subramaniam, S., Narasimhadevara, S., Hurd, D., Kirikera, G.R., Shanov, V., Schulz, M.J., Shi, D., Boerio, J., Mall, S., Ruggles-Wren, M., (2006).: Introduction to carbon nanotubes and nanofiber smart materials. *Compos. Part B-Eng.* 37, pp.382-394 .
- Karakasidis T.E. , Charitidis C.A. (2010) "Influence of nano-inclusions' grain boundaries on crack propagation modes in materials." *Materials Science and Engineering B*, 176(6), pp. 490-493 (2011).
- Karakasidis T.E., (2011) Incorporation of Nanotechnology in the Curriculum of Civil Engineering Education, First EUCET Association 'New Trends in Civil Engineering', Patras 2011.
- Kasten L. S., Grant J. T., Grebasch N., Voevodin N., Arnold, F. E. Donley M. S., (2001). *Surf. Coat. Technol.*, 140, 11.
- Keiper A., (2003) The nanotechnology revolution. The New Atlantis, <http://www.thenewatlantis.com/publications/the-nanotechnology-revolution>.
- Kendig M., Hon M., L. Warren, (2003), *Prog. Org. Coat.*, 47, 183.
- Khramov A. N., Voevodin N. N., Balbyshev V. N., Donley M. S., (2004). *Thin Solid Films*, 447, 549.
- Kim JK, Hu C, WOO RSC, Sham ML., (2005). *Compos Sci Technol*;65:pp.805-13.
- Kirchner C., Liedl T., Kudera S., Pellegrino T., Javier A.M., Gaub H.E., Stolzle S., Fertig N., Parak W.J., (2005). Cytotoxicity of colloidal CdSe and CdSe/ZnS nanoparticles. *Nano Letters* 5, pp.331-338.
- Kostarelos K., Lacerda L., Pastorin G., Wu W., Wieckowski S., Luangsivilay J., Godefroy S., Pantarotto D., Briand J.P., Muller S., Prato M., Bianco A., (2007). Cellular uptake of functionalized carbon nanotubes is independent of functional group and cell type. *Nature Nanotechnology* 2, pp.108-113.

- Kramer, S.L. (1996). *Geotechnical Earthquake Engineering*, Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, p. 653.
- Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RL, Smalley RE. (1985) *Nature* 318:162.
- Kuennen, K. (2004). "Small Science Will Bring Big Changes To Roads." *Better Roads*.
- Lackhoff M, Prieto X, Nestle N, Dehn F, Niessner R., (2003). Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement—influence of semiconductor type and cement ageing. *Appl Catal B Environ*;43(3):pp.205–16.
- Lamour, V. R. H., Monteiro, P., Scrivener, K. L., Fryda, H., (2001). Microscopic studies of the early hydration of calci-um aluminate cements, in *Proceedings of the International Conference of Calcium Aluminate Cements*, Edinburg, Scotland, 16 July 2001, UK, pp.169–180.
- Lan T, Kaviratna PD, Pinnavaia TJ., (1994). *Chem Mater*;6:pp.573–5.
- LCA, (2007). *Nanotechnology and Life Cycle Assessment. A Systems Approach to Nanotechnology and the Environment*. Woodrow Wilson International Center for Scholars, Washington.
- Lee S.-J. and Kriven W.M., (2005), "Synthesis and hydration study of Portland cement components prepared by the organic steric entrapment method", *Materials and Structures*, V. 38, No. 1,
- Lewinski N., Colvin V., Drezek R., (2008). Cytotoxicity of nanoparticles. *Small* 4, pp.26– 49.
- Li H, Xiao H-g, Ou J-p., (2004). A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. *Cem Concr Res*;34(3):pp.435–8.
- Li H, Xiao H-g, Yuan J, Ou J. (2004), Microstructure of cement mortar with nanoparticles. *Compos B Eng* 35(2):pp.185–9.
- Li H, Zhang M-h, Ou J-p., (2006) Abrasion resistance of concrete containing nanoparticles for pavement. *Wear*;260(11–12):pp.1262–6.
- Li H, Zhang M-h, Ou J-p., (2007). Flexural fatigue performance of concrete containing nano-particles for pavement. *Int J Fatig*;29(7):pp.1292–301.
- Li H., Xiao H-G., Yuan J., Ou J., (2004), "Microstructure of cement mortar with nanoparticles", *Composites: Part B*, 35, pp. 185-189.

- Li WZ, Xie SS, Qian LX, Chang BH, Zou BS, Zhou WY,(1996) et al. Large scale synthesis of aligned carbon nanotubes. *Science* 274:pp.1701-3.
- Li Z, Wang H, He S, Lu Y, Wang M., (2006). Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. *Mater Lett*;60(3):pp.356–9.
- Li, V.C., Lim, Y.M., and Chan, Y., (1998). Feasibility Study of a Passive Smart Self-Healing Cementitious Composite. *Composites: Part B*, Vol. 29B, No. 6, , pp.819-827.
- Lin D., Xing B., (2007). Phytotoxicity of nanoparticles: inhibition of seed germination and root growth. *Environmental Pollution* 150, pp.243–250.
- Liu W.T., (2006). Nanoparticles and their biological and environmental applications. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 102, pp.1–7.
- Loh, K.J., (2008): Development of multifunctional carbon nanotube nanocomposite sensors for structural health monitoring. Ph.D. Thesis, University of Michigan, Ann Arbor, MI.
- Loh, K.J., Kim, J.H., Lynch, J.P., Kam, N.W.S., Kotov, N.A., (2007): Multifunctional layer-by- layer carbon nanotube-polyelectrolyte thin films for strain and corrosion sensing. *Smart Mater. Struct.* 16, pp.429–438.
- Lombardi G. (1985). “The role of cohesion in cement grouting.” *15th International Congress On Large Dams*, Lausanne, Switzerland, Q.58-R.13, pp.235-260.
- Long T.C., Saleh N., Tilton R.D., Lowry G.V., Veronesi B., (2006). Titanium dioxide (P25) produces reactive oxygen species in immortalized brain microglia (BV2) implications for nanoparticle neurotoxicity. *Environmental Science and Technology* 40, pp.4346–4352.
- Long T.C., Tajuba J., Sama P., Saleh N., Swartz C., Parker J., Hester S., Lowry G.V., Veronesi B., (2007). Nanosize titanium dioxide stimulates reactive oxygen species in brain microglia and damages neurons in vitro. *Environmental Health Perspectives* 115, pp.1631–1637.
- Lu Z. H., Prouty M. D., Guo Z. H., Golub V. O., Kumar C. S. S. R., Lvov Y. M., (2005) *Langmuir*, 21, 2042.

- Lvov Y., Antipov A. A., Mamedov A., Möhwald H., Sukhorukov G. B., (2001) *Nano Lett.*, 1, 125.
- Lynch J.P., Loh K.J., Hou T-C., and Kotov N., (2009) Nanocomposite Sensing Skins for Distributed Structural Sensing, *Nanotechnology in Construction* 3, 2009, Part 3, 303-308, DOI: 10.1007/978-3-642-00980-8_40
- Maher M.H., Ro K.S. and Welsh J.P. (1994a). "High strain modulus and damping of chemically grouted sand." *Soil Dynamics and Earthquake Engineering* (13), Elsevier Science Limited, Great Britain, pp. 131-138
- Majumdar, S., Sarkar, R., Vajifdar, P., Narayanan, S., Cursetji, R., Chatterjee, A. (2001). User friendly high refractory calcium aluminate cement, in *Proceedings of the International Conference of Calcium Aluminate Cements*. Edinburg, Scotland, 16 July 2001, UK, pp.467–476.
- Mamalis A.G., Vogtländer L.O.G., Markopoulos A. (2004) Nanotechnology and Nanostructured materials: trends in carbon nanotubes. *Precision Engineering* 28 16-30.
- Mamedov, A.A., Kotov, N.A., Prato, M., Guldi, D., Wicksted, J., Hirsch, A., (2002): Molecular design of strong SWNT/polyelectrolyte multilayers composites. *Nat. Mat.* 1, pp.190– 194.
- Mann S., (2006) Nanotechnology and construction. Nanoforum Report. Institute of Nanotechnology, Stirling.
- Marshall, A.T., Haverkamp R.G., Davies C.E., Parsons J.G., Gardea- orresdey, J.L., van Agterveld, D., (2007). Accumulation of gold nanoparticles in Brassica juncea. *International Journal of Phytoremediation* 9, pp.197–206.
- Maynard A.D., (2006). Nanotechnology: A Research Strategy for Addressing Risk. Woodrow Wilson International Center for Scholars, Washington.
- Maynard A.D., Aitken R.J., (2007). Assessing exposure to airborne nanomaterials: current abilities and future requirements. *Nanotoxicology* 1, pp.26–41.
- McAuliffe M.E., Perry M.J., (2007). Are nanoparticles potential male reproductive toxicants? A literature review. *Nanotoxicology* 1, pp.204–210.
- McHugh P.J., Knowland J., (1997). Characterization of DNA damage inflicted by free radicals from a mutagenic sunscreen ingredient and its location

- using an in vitro genetic reversion assay. *Photochemistry and Photobiology* 66, pp.276–281.
- Messersmith PB, Giannelis EP. J., (1995) *Appl Polym Sci*;33:pp.1047–57.
- Methner MM (2008). Engineering case reports: Old L, ed. Effectiveness of local exhaust ventilation (LEV) in controlling engineered nanomaterial emissions during reactor cleanout operations. *J Occup Environ Hyg* 5(6):D63–D69.
- Middendorf, B., Singh, N., (2006). Nanoscience and nanotechnology in cementitious materials, *Cement International* 4: pp.80–86.
- Mojumdar S, Raki L., (2006), Synthesis, thermal and structural characterization of nanocomposites for potential applications in construction. *J Therm Anal Calorim* 86:pp.651-7.
- Mongilardi E. and Tornaghi R. (1986). “Construction of large underground openings and use of grouts.” *Proceedings of the International Conference on Deep Foundations*, Sept., Beijing, p. 19
- Moore J. (contact person), (2007). Nanowaste needs attention of EPA, industry and investors. Project on Emerging Nanotechnologies. EurekaAlert, <http://www.eurekaalert.org/pub_releases/2007-07/poen-nna072507.php>.
- Mraz S.J., (2005). Nanowaste: the next big threat? *Machine Design* 77, pp.46–53.
- Mulenga, D.M. and Robery, P.C., (2010) Can Nanotechnology Address Today’s Civil Engineering Challenges?
- Myhre, B. (2005). Microsilica in refractory castables – How does microsilica quality influence performance?, in *9-th Bien-nial Wordwide Congress on Refractories, Orlando, FL, USA, USA, Nov. 8–11, 2005*, pp.191–195.
- Nalwa H. S. (Ed.), (2002) *Handbook of Nanostructured Materials and Technologies*. Academic Press.h
- Naudts A.M.C. (1996). “Grouting to improve foundation soil.” *Practical Foundation Engineering Handbook*, R.W. Brown, ed., McGraw-Hill, New York, NY.
- Navarro E., Baun A., Behra R., Hartmann N.B., Filser J., Miao A-J., Quigg, A., Santschi P.H., Sigg, L., (2008). Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants and fungi. *Ecotoxicology* 17, pp.372–387.

- NCEER (1997). *Proceedings of the NCEER Workshop on Evaluation of Liquefaction Resistance of Soils*, Technical Report NCEER-97-0022, edited by T.L. Youd and I.M. Idriss, National Center for Earthquake Engineering Research, Buffalo, NY.
- Nel A., Xia T., Madler L., Li N., (2006) Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science* 311, 622-627.
- Niemeyer C.M., (2001), Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: Biotechnology meets materials science. *Angew Chem Int Ed*;40 (22): pp. 4128-58.
- NIOSH (1990). NIOSH testimony on the Occupational Safety and Health Administration proposed rule on health standards: methods of compliance. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health.
- NIOSH (2003). Filtration and air-cleaning systems to protect building environments. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2003-136.
- Noll M.R., Bartlett C. and Dochat T.M. (1992). "In situ permeability reduction and chemical fixation using colloidal silica." *Proceedings of the 6th National Outdoor Action Conference*, National Ground Water Association, Las Vegas, NV, pp. 443-457.
- Noll M.R., Epps D.E., Bartlett C.L. and Chen P.J. (1993). "Pilot field application of a colloidal silica gel technology for in situ hot spot stabilization and horizontal grouting." *Proceedings of the 7th National Outdoor Action Conference*, National Ground Water Association, Las Vegas, NV, pp. 207-219.
- Nowack B., Bucheli T.D., (2007). Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution* 150, pp.5-22.
- Oberdorster G., Maynard A., Donaldson K., Castranova V., Fitzpatrick J., Ausman K., Carter J., Karn B., Kreyling W., Lai D., Olin S., Monteiro-Riviere N., Warheit D., Yang H., (2005). Principles for characterizing the

- potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy. *Particle and Fibre Toxicology* 2, pp.8–43.
- Oberdorster G., Stone V., Donaldson K., (2007). Toxicology of nanoparticles: a historical perspective. *Nanotoxicology* 1, pp.2–25.
- Okada A., Kawasumi M., Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., (1990). Nylon 6-clay hybrid. *Mater Res Soc Proc*;171:pp.45–50.
- Osborne J. H., (2001) *Prog. Org. Coat.*, 41, p.280.
- Osborne J. H., Blohowiak K. Y., Taylor, Hunter S. R. C., Bierwagen G., Carlson B., Bernard D., Donley M. S., (2001). *Prog. Org. Coat.*, 41, 217.
- Pacheco-Torgal F. , Jalali Said (2011) Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. *Construction and Building Materials* 25 582-590.
- PC Magazine, (2008). On-line version viewed in July 2008, http://www.pcmag.com/encyclopedia_term/0,2542,t=Amaras+law&i=37701,00.asp.
- Pepe A., Aparicio M., Cere S., Duran A., (2004). *J. Non-Cryst. Solids*, 348, 162.
- Persoff P., Apps J., Moridis G. and Whang J.M. (1997) “Effect of dilution and contaminants on strength and hydraulic conductivity of sand grouted with colloidal silica gel.” *1997 International Containment Technology Proceedings*, pp. 578-584.
- Persoff P., Apps J., Moridis G. and Whang J.M. (1999). “Effect of dilution and contaminants on strength and hydraulic conductivity of sand grouted with colloidal silica gel.” *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, Vol. 125, No. 6., pp. 461-469.
- PICADA – (2006). Photocatalytic innovative coverings applications for depollution assessment. Innovative facade with de-soiling and depolluting properties. EC GRD1-2001-00669;.
- Plog BA, Niland J, Quinlan PJ, eds. (2002). *Fundamentals of industrial hygiene*, 5th ed. Itasca, IL: National Safety Council.
- Poland C.A., Duffin R., Kinloch I., Maynard A., Wallace W.A.H., Seaton A., Stone V., Brown S., Macnee W., Donaldson K., (2008). Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-

- like pathogenicity in a pilot study. *Nature Nanotechnology* 3, pp.423–428.
- Poncharal P, Wang ZL, Ugarte D, De Heer WA., (1999) Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *Science* 283:pp.1513-6.
- Poole CP, Owens Fj. (2003) *Introduction to Nanotechnology*. Hoboken: Wiley-Interscience
- Porter A.E., Gass M., Muller K., Skepper J.N., Midgley P.A., Welland M., (2007). Direct imaging of single-walled carbon nanotubes in cells. *Nature Nanotechnology* 2, pp.713–717.
- Powell M.C., Griffin M.P.A., Tai S., (2008). Bottom-up risk regulation? How nanotechnology risk knowledge gaps challenge federal and state environmental agencies. *Environmental Management* 42,pp.426–443.
- Rad N.S. and Clough G.W. (1982). “New procedure for saturating sand specimens.” *Journal of Geotechnical Engineering*, ASCE, Vol. 110, No. 9, pp. 1205-1218.
- Rana Ashwani K., Rana Shashi B, Kumari Anjna and Kiran Vaishnav (2009) Significance of Nanotechnology in Construction Engineering. National Institute of Technology, Hamirpur (H.P), India. *International Journal of Recent Trends in Engineering*, Vol 1, No. 4.
- RCEP. (2008) Royal Commission on Environmental Pollution. 27th Reporsrt.
- Rejeski D., Lekas D., (2008) Nanotechnology field observations: scouting the new industrial west. *Journal of Cleaner Production* 16, pp.1014-1017.
- Ren ZF, Huang ZP, Xu JW, Wang JH, Bush P, Siegal MP, et al., (1998) Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. *Science* 282:pp.1105-7.
- Rinzler AG, Hafner JH, Nicolaev P, Lou L, Kim SG, Tomanek D, (1995), et al. Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire. *Science* 269:pp.1550-3.
- Rivas-Mercury, J. M., de Aza, A. H., Turrillas, X., Pena, P. (2003). Hidratacion de los cementos de aluminatos de cal-cio. Parte I, *Boletin de la sociedad Espanola de Ceramica y Vydrio* 42(5): pp.269–276.

- Roco M, Brainbridge WS. (2001) Societal Implications of Nanoscience and Nanotechnology. Kluwer Academic Publishers;
- Rosi NL, Mirkin CA., (2005) Nanostructures in biodiagnostics. *Chem Rev* 105:pp.1547-62.
- Rotello VM. (2003) Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology. 1st Ed. New York: Springer;
- Saafi, M. and Romine, P., (2005). "Nano- and Microtechnology." *Concrete international*, Vol. 27 No. 12, pp.28-34.
- Saito T., Iwase J., Horic J., Morioka T., (1992). Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO₂ on mutans streptococci. *J Photochem Photobio B Bio*;14:pp.369-79.
- Salvetat J.P., Andrew G., Briggs D., Bonard T.M., Basca R.R., Kulik A.J., (1999), Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes. *Phys Rev Lett* 82:p. 944.
- Sanchez F., Sobolev K., (2010), Nanotechnology in concrete –A review. *Construction and Building Materials* 24 pp. 2060-2071.
- Santucci R., Meunier O., Ott M., Herrmann F., Freyd A., De Blay F., (2007). Fungic contamination of residence: 10 years assessment of analyses. *Revue Francaise d'Allergologie et d'Immunologie Clinique*;47:pp. 402-8.
- Saxena S.K., Reddy K.R., and Avramidia A.S. (1988). "Liquefaction resistance of artificially cemented sand." *Journal of Geotechnical Engineering*, ASCE, Vol. 114, No. 12, December, pp. 1395-1413.
- SCENIHR, (2006). The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies. Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR), European Commission.
- Schmid G. (2004) Nanoparticles: From Theory to Application. 1st Ed. Weinheim: Wiley-VCH;
- Schmidt H., Langenfeld S., Naß R., (1997), *Mater. Des.* 18, 309.
- Schulte P, Geraci C, Zumwalde R, Hoover M, Kuempel E (2008a). Occupational risk management of engineered nanoparticles. *J Occup Environ Hyg* 5: 239-249.
- Seed, H.B. and Idriss I.M., (1982). Ground Motions and Soil Liquefaction During Earthquakes, Earthquake Engineering Research Institute, 134 p.

- Shaffer, M.S.P., Windle, A.H., (1999): Fabrication and characterization of carbon nanotube/ poly(vinyl alcohol) composites. *Adv. Mat.* 11, pp.937–941.
- Sharp S. R. and Clemeña G. G.,(2004) State of the art survey of advanced materials and their potential application in highway infrastructure. Final Report, VTRC 05-R9, Virginia Department of Transportation and The University of Virginia, November .
- Shchukin D. G., Sukhorukov G. B., (2004), *Adv. Mater.* 16, 671.
- Shchukin D. G., Zheludkevich M., Yasakau K. , Lamakam S., Ferreira M. G. S. and Möhwald H. (2006) "Layer-by-layer Assembled Nanocontainers for Self-Healing Corrosion Protection".
- Sheffer M., Groysman A., Starosvetsky D., Savchenko N., Mandler D., (2004). *Corros. Sci.*, 46, 2975.
- Shiratori S. S., Rubner M. F., (2000), *Macromolecules* 33, 4213.
- Singh H., (2007). Mycoremediation. Fungal Bioremediation. Wiley, Hoboken.
- Skirtach A. G., Antipov A. A., Shchukin D. G., Sukhorukov G. B., (2004), *Langmuir* 20, 6988.
- Sobolev K, Ferrada-Gutierrez M., (2005), How nanotechnology can change the concrete world: Part 1. *Am Ceram Soc Bull* 84(10):pp.14–7.
- Sobolev K., Flores I., Torres-Martinez L.M., Valdez P.L., Zarazua E., Cuellar EL., (2009), Engineering of SiO₂ nanoparticles for optimal performance in nano cementbased materials. In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, Smilauer V, Zeman J, editors. Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic; pp. 139–48.
- Sobolev K. and Batrakov V., "The Effect of Ethylhydropolysiloxan Based Admixture on the Durability of Concrete with Large Volumes of Mineral Additives", *ASCE Journal of Materials in Civil Engineering* (in press).
- Sobolev K. and Ferrada-Gutiérrez M., (2005), How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 1. *American Ceramic Society Bulletin*, No. 10, pp. 14-17.

- Sobolev K. and Ferrada-Gutiérrez M., (2005), How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 2. *American Ceramic Society Bulletin*, No. 11, pp. 16-19.
- Sobolev K. et al., (2006), "Development of nano-SiO₂ based admixtures for high-performance cement-based materials", Progress report, CONACYT, Mexico,
- Sobolev K., Flores I., Hermosillo R., Torres-Martinez L. M., (2006) Nanomaterials and nanotechnology for high performance cement composites. Proceeding of ACI Session on "Nanotechnology of concrete: Recent Developments and Future Perspectives" November 7, Denver, USA.
- Sukhorukov G. B., (2001), in *Novel Methods to Study Interfacial Layers* (Eds: Mobius D., Miller R.), Elsevier, Amsterdam p. 38.
- Takeuchi T., Nakajima M., Morimoto K., (1999). A human cell system for detecting asbestos cytogenotoxicity in vitro. *Mutation Research* 438, pp.63–70.
- Tang ZK, Zhang L, Wang N, Zhang XX, Wen GH, Li GD, (2001) et al. Superconductivity in 4 Angstrom single walled nanotubes. *Science* 292:pp.2462-5.
- Tatematsu H., Sasaki T., (2003), *Cem. Concr. Compos.* 25, 123.
- Taylor, H. (1993). Nanostructure of C-S-H: current status, *Advanced Cement Based Materials* 1(1): pp.38–46.
- Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J., (1996) et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science* 273:pp.483-7.
- Trager R., (2008). International nanosafety drive launched. *Chemistry World* 6, 13.
- Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M., (1996) Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature* 381:pp.678-80.
- Twite R. L., Bierwagen G. P., (1998). *Prog. Org. Coat.*, 33, 91.
- Tyagi S., Lee JY, Buxton GA, Balazs AC., (2004). *Macromolecules*;37:pp.9160–8.

- Unfried K., Albrecht C., Klotz L.O., Von Mikecz A., Grether-Beck S., Schins R.P.F., (2007). Cellular responses to nanoparticles: target structures and mechanisms. *Nanotoxicology* 1, pp. 52–71.
- US DOE (2007). Approach to Nanomaterial ES&H, U.S. Department of Energy's Nanoscale Science Research Centers. Washington, DC: U.S. Department of Energy.
- Verma A., Uzun O., Hu Y., Hu Y., Han H.S., Watson N., Chen S., Irvine D.J., Stellacci F., (2008). Surface-structure-regulated cell-membrane penetration by monolayer-protected nanoparticles. *Nature Materials* 7, pp.588–595.
- Vigolo B., Penicaud A., Coulon C., Sauder C., Pailler R., Journet C., et al., (2000). *Science*;290:pp.1331–4.
- Vigolo B., Poulin P., Lucas M., Launois P., Bernier P., (2002). *Appl Phys Lett*;81:pp.1210–2.
- Voevodin A.A., Zabinski J.S.,(2000) *Thin Solid Films* 370 pp.223-231.
- Voevodin N. N., Grebasch N. T., Soto W. S., Arnold F. E., Donley M. S., (2001). *Surf. Coat. Technol.*, 140, 24.
- Wang X., Hu Z., Chen X., Chen Y., (2001) Preparation of carbon nanotubes nano-particles by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Scripta Mater* 44(8/9):pp.1567-70.
- Watts, P.C.P., Hsu, W.K., Chen, G.Z., Fray, D.J., Kroto, H.W., Walton, D.R.M., (2001): A low resistance boron-doped carbon nanotube-polystyrene composite. *J. Mater. Chem.* 11, pp.2482–2488 .
- Wiszniewska M., Walusiak-Skorupa J., Gutarowska B., Krakowiak A., Pałczyn' ski C. (2009). Is the risk of allergic hypersensitivity to fungi increased by indoor exposure to moulds? *Int J Occup Med Environ Health*;22:pp.343–54.
- Wong E.W., Sheehan P.E., Lieber C.M., (1997), Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science* 277:pp.1971-4.
- Wu P.G., Zhu J.H., Xu Z.H., (2004). Template-assisted synthesis of mesoporous magnetic nanocomposite particles. *Advanced Functional Materials* 14, pp.345– 351.

- Xie S., Li W., Pan Z., Chang B., Sun L., (2000), Carbon nanotube arrays. *Mater Sci Eng A* 286(1):11-5.
- Yakobson B.I., Smalley R.E., (1997), Fullerene nanotubes: C1.000.000 and beyond. *Am Sci* 85:pp.324-37.
- Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. J., (1993),. *Polym Sci Part A*;31:pp.2493-8.
- Yonekura R. and Miwa M. (1993). "Fundamental Properties of Sodium Silicate Based Grout." *Eleventh Southeast Asia Geotechnical Conference*, May 4-8, Singapore, pp. 439-444.
- Yu M.F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S., (2000), Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science* 287:pp. 637-40.
- Zhang S. , Sun D. , Fu Y. , Du H. (2005) *Surf. Coat. Technol.* 198 2-8.
- Zhang X.Y., Zhang L.D., Li G.H., Zhao L.X.. (2001) Template synthesis of well-graphitized carbon nanotube arrays. *Mater Sci Eng A* 308(1/2):pp.9-12.
- Zhao J, Yang X., (2003). Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Build Environ*;38:645-54.
- Zheludkevich M. L., Salvado I. M., Ferreira M. G. S., (2005,) *J. Mater. Chem.* 15, 5099.
- Zheludkevich M. L., Serra R., Montemor M. F., Ferreira M. G. S., (2005), *Electrochem. Commun.*, 8, 836.
- Zheludkevich M. L., Serra R., Montemor M. F., Yasakau K. A., Salvado Miranda I. M., Ferreira M. G. S., (2005), *Electrochim. Acta* 51, 208.
- Zheludkevich M. L., Yasakau K. A., Poznyak S. K., Ferreira M. G. S., (2005), *Corros. Sci.*, 47, 3011.
- Zweck A., Bachmann G., Luther W., Ploetz C., (2008), Nanotechnology in Germany: from forecasting to technological assessment to sustainability studies. *Journal of Cleaner Production* 16,pp. 977-987.
- Zyska B., (2001), Fungi in indoor air in European countries. *Mikologia Lekarska*;8:pp.127-40.

Кузнецов, Д., Немтинов, А., Шалейко, А. (2009), Перспективы использования наноматериалов в технологии огнеупоров [Kuznecov, D., Nemtinov, A., Shaleiko, A. Promises of using of nano materials in technology of refractories], *Новые огнеупоры* [The new re-fractories] 4: pp.6–7.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

Τηλ.: 2421006300-4



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000110285